

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002年11月14日 (14.11.2002)

PCT

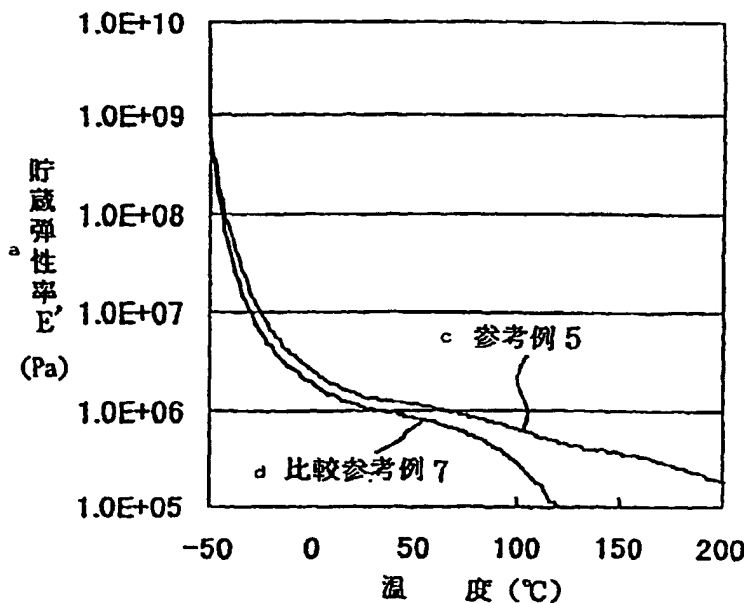
(10) 国際公開番号
WO 02/090433 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C08L 53/02, 23/00 (72) 発明者; および
(21) 国際出願番号: PCT/JP02/04354 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中村 英慈 (NAKA-MURA, Eiji) [JP/JP]; 〒305-0841 茨城県つくば市 御幸が丘 4 1 番地 株式会社クラレ内 Ibaraki (JP). 増田 晴久 (MASUDA, Haruhisa) [JP/JP]; 〒305-0841 茨城県つくば市 御幸が丘 4 1 番地 株式会社クラレ内 Ibaraki (JP). 佐々木 繁 (SASAKI, Shigeru) [JP/JP]; 〒305-0841 茨城県つくば市 御幸が丘 4 1 番地 株式会社クラレ内 Ibaraki (JP).
(22) 国際出願日: 2002年5月1日 (01.05.2002)
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ:
特願2001-133898 2001年5月1日 (01.05.2001) JP (74) 代理人: 辻 良子 (TSUJI, Yoshiko); 〒101-0047 東京都千代田区 内神田 1 丁目 1 2 番 1 2 号 美土代ビル Tokyo (JP).
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社クラレ (KURARAY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒710-8622 岡山県倉敷市 酒津 1 6 2 1 番地 Okayama (JP).

[続葉有]

(54) Title: THERMOPLASTIC ELASTOMER COMPOSITION

(54) 発明の名称: 熱可塑性エラストマー組成物



a...STORAGE MODULUS E' (Pa)
b...TEMPERATURE (°C)
c...REFERENCE EXAMPLE 5
d...COMPARATIVE REFERENCE EXAMPLE 7

(57) Abstract: A thermo-plastic elastomer composition comprising (I) 100 parts by weight of at least one block copolymer formed by addition polymerization which is selected among block copolymers which comprise a polymer block (A) consisting of aromatic vinyl units and a polymer block (B) consisting of conjugated diene compound units and which have been preferably crosslinked in the polymer block (A) with a structural unit and/or functional group derived from a (C₁₋₈ alkyl)styrene and among products of hydrogenation of the copolymers, (II) 10 to 300 parts by weight of a polyolefin, and (III) 0 to 300 parts by weight of a softener (III) for rubbers; and a process for producing the composition. The composition has excellent strain recovery at high temperatures and satisfactory moldability, is flexible, and has satisfactory rubber properties. It is effectively usable in various applications.

[続葉有]



(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

芳香族ビニル化合物単位からなる重合体ブロック (A) および共役ジエン化合物単位からなる重合体ブロック (B) を有し、重合体ブロック (A) 部分で、好ましくは C_{1-8} アルキルスチレン由来構造単位および／または官能基により架橋されているブロック共重合体およびその水素添加物から選ばれる少なくとも1種の付加重合系ブロック共重合体 (I) 100質量部；ポリオレフィン (II) 10～300質量部；およびゴム用軟化剤 (III) 0～300質量部の割合で含有する熱可塑性エラストマー組成物並びにその製法である。前記熱可塑性エラストマー組成物は、高温での歪み回復性に優れ、かつ良好な成形加工性および柔軟で良好なゴムの特性を有し、各種用途に有効に使用できる。

明 細 書

熱可塑性エラストマー組成物

技術分野

5 本発明は、特定の架橋された付加重合系ブロック共重合体、ポリオレフィンおよび場合によりゴム用軟化剤を含有する熱可塑性エラストマー組成物、その製造方法、該熱可塑性エラストマー組成物よりなる成形品、並びに該熱可塑性エラストマー組成物を構成している特定の架橋された付加重合系ブロック共重合体に関する。本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、高温での歪み回復性に優れ、かつ良好な成形加工性および柔軟で良好なゴムの特性を有しており、自動車部品、土木・建築用途、家電部品、スポーツ用品、雑貨品、文房具をはじめとする種々の成形品やその他の広範な用途に極めて有効に使用することができる。

10

背景技術

15 近年、ゴム弾性を有する軟質材料であって、加硫工程を必要とせず、熱可塑性樹脂と同様に成形加工およびリサイクルが可能な熱可塑性エラストマーが、自動車部品、家電部品、電線被覆、医療用部品、雑貨、履物等の分野で多用されている。このような熱可塑性エラストマーの中で、芳香族ビニル化合物よりなる重合体ブロックと共役ジエン化合物よりなる重合体ブロックを有するブロック共重合体の水素添加物（以下、「水添ブロック共重合体」と略記することがある）を用いたエラストマー状組成物に関し、いくつかの提案がなされている。例えば、特開昭59-131613号公報、特開平8-225713号公報、特開2000-109640号公報、WO95/00566号明細書などには、水添ブ

20

ロック共重合体に炭化水素油およびオレフィン系重合体等を配合したエラストマー状組成物を有機過酸化物等の架橋剤と架橋助剤を用いて架橋させ、得られたエラストマー状組成物の高温時のゴム弾性（圧縮永久歪み）を改良するという提案がなされている。

5 しかしながら、上記の水添ブロック共重合体を含有するエラストマー状組成物は、熱可塑性エラストマーの特徴であるリサイクル性は有しているものの、水添ブロック共重合体の共役ジエン化合物ブロックからなるソフトセグメントのみが架橋されているために、100℃以上におけるゴム弾性が不十分であり、加硫ゴムを用いて達成されている高温時での低い圧縮永久歪みのレベルには到達していない。これは、圧縮永久歪みの試験温度がビニル芳香族ブロックのガラス転移点（ T_g ）以上になると、ビニル芳香族化合物よりなる重合体ブロックの拘束力が弱まり、芳香族ビニル化合物よりなる重合体ブロックからなるハードセグメントのゴム弾性への寄与が低下するためである。

15 本発明の目的は、付加重合系ブロック共重合体およびポリオレフィンを含有し、高温での歪み回復性に優れ、しかも柔軟で良好なゴムの特性を有する熱可塑性エラストマー組成物、その製造方法、該熱可塑性エラストマー組成物からなる成形品および該熱可塑性エラストマー組成物を構成する特定の付加重合系ブロック共重合体を提供することである。

20

発明の開示

 本発明者らは上記の課題を解決すべく鋭意検討を重ねてきた。その結果、芳香族ビニル化合物重合体ブロックを1個以上および共役ジエン化合物重合体ブロックを1個以上有するブロック共重合体において、芳香族ビニル化合物よりなるハードセグメントをなす重合体ブロック部分で
25 少なくとも架橋された構造にすると、そのような特定の架橋構造を有す

るブロック共重合体に特定量のポリオレフィンを配合し、更に場合によりゴム用軟化剤を配合した熱可塑性エラストマー組成物は、高温での歪み回復性に優れ、しかも良好なゴムの特性を有することを見出した。

5 そして、本発明者らは、高温での歪み回復性に優れ、良好なゴムの特性を有する前記した熱可塑性エラストマー組成物は、芳香族ビニル化合物重合体ブロックと共役ジエン化合物重合体ブロックを有するブロック共重合体として、その芳香族ビニル化合物重合体ブロックに炭素数1～8のアルキル基の少なくとも1個がベンゼン環に結合したアルキルスチレン由来構造単位および官能基の少なくとも1種を有するブロック共重合体を使用し、そのブロック共重合体にポリオレフィン、架橋剤および場合によりゴム用軟化剤を混合して、熔融条件下に動的に架橋処理することによって、円滑に製造できることを見出した。

15 本発明者らは、動的な架橋処理により得られた前記熱可塑性エラストマー組成物について更に詳細に検討した結果、ブロック共重合体のハードセグメントをなしている芳香族ビニル化合物よりなる重合体ブロック部分で架橋された従来にない付加重合系ブロック共重合体が前記熱可塑性エラストマー組成物中に形成されていて、ブロック共重合体のハードセグメントにおけるそのような特定の架橋構造によって、ブロック共重合体を含む熱可塑性エラストマー組成物およびそれからなる成形品に高温での優れた歪み回復性が付与されることを確認し、それらの知見に基づいて本発明を完成した。

すなわち、本発明は、

25 (1) 芳香族ビニル化合物単位からなる重合体ブロック(A)を1個以上および共役ジエン化合物単位からなる重合体ブロック(B)を1個以上有するブロック共重合体であって、少なくとも重合体ブロック(A)部分で架橋されているブロック共重合体およびその水素添加物から選

れる少なくとも1種の付加重合系ブロック共重合体(I)100質量部；
ポリオレフィン(II)10～300質量部；および
ゴム用軟化剤(III)0～300質量部；
の割合で含有することを特徴とする、熱可塑性エラストマー組成物である。

そして、本発明は、

(2) 付加重合系ブロック共重合体(I)が、重合体ブロック(A)に、炭素数1～8のアルキル基の少なくとも1個がベンゼン環に結合したアルキルスチレン由来構造単位(a)および官能基(b)のうちの少なくとも1種を有し、前記アルキルスチレン由来構造単位(a)および官能基(b)の少なくとも1種によって少なくとも重合体ブロック(A)部分で架橋されている前記(1)の熱可塑性エラストマー組成物；

(3) 付加重合系ブロック共重合体(I)が、重合体ブロック(A)に、炭素数1～8のアルキル基の少なくとも1個がベンゼン環に結合したアルキルスチレン由来構造単位(a)を重合体ブロック(A)の質量に対して1質量%以上の割合で有し、アルキルスチレン由来構造単位(a)によって少なくとも重合体ブロック(A)部分で架橋されている前記(1)の熱可塑性エラストマー組成物；

(4) 付加重合系ブロック共重合体(I)が、重合体ブロック(A)に、官能基(b)を付加重合系ブロック共重合体(I)1分子当たり1.5個以上の数で有し、官能基(b)によって少なくとも重合体ブロック(A)部分で架橋されている前記(1)の熱可塑性エラストマー組成物；

(5) 付加重合系ブロック共重合体(I)の重合体ブロック(A)に有するアルキルスチレン由来構造単位(a)がアルキル基の炭素数が1～8のp-アルキルスチレン単位であり、官能基(b)が活性水素原子を有する官能基、窒素原子を有する官能基、カルボニル基を有する官能

基、チオカルボニル基を有する官能基、エポキシ基およびチオエポキシ基から選ばれる少なくとも1種の官能基である前記(1)の熱可塑性エラストマー組成物；

5 (6) アルキルスチレン由来構造単位(a)がp-メチルスチレンであり、官能基(b)が水酸基である前記(5)の熱可塑性エラストマー組成物；および、

(7) 少なくともポリオレフィン(II)が連続相をなすモルフォロジーを有する前記(1)の熱可塑性エラストマー組成物；である。

10 そして、本発明は、

(8) 芳香族ビニル化合物単位からなる重合体ブロック(A)を1個以上および共役ジエン化合物単位からなる重合体ブロック(B)を1個以上有するブロック共重合体であって、重合体ブロック(A)に、炭素数1～8のアルキル基の少なくとも1個がベンゼン環に結合したアルキルスチレン由来構造単位(a)および官能基(b)のうちの少なくとも1種を有するブロック共重合体およびその水素添加物から選ばれる少なくとも1種の付加重合系ブロック共重合体(I₀)100質量部に対して；
15 ポリオレフィン(II)を10～300質量部；

ゴム用軟化剤(III)を0～300質量部；および、

20 架橋剤(IV)を0.01～20質量部；

の割合で混合してなる混合物を、溶融条件下に動的に架橋処理すること
を特徴とする前記(1)の熱可塑性エラストマー組成物の製造方法である。

さらに、本発明は、

25 (9) 付加重合系ブロック共重合体(I₀)が、重合体ブロック(A)に、炭素数1～8のアルキル基の少なくとも1個がベンゼン環に結合し

たアルキルスチレン由来構造単位 (a) を重合体ブロック (A) の質量に対して1質量%以上の割合で有する前記 (8) の熱可塑性エラストマー組成物の製造方法；

5 (10) 付加重合系ブロック共重合体 (I₀) が、重合体ブロック (A) に、官能基 (b) を付加重合系ブロック共重合体 (I) 1分子当たり1.5個以上の数で有する前記 (8) の熱可塑性エラストマー組成物の製造方法；

10 (11) 付加重合系ブロック共重合体 (I₀) の重合体ブロック (A) に有するアルキルスチレン由来構造単位 (a) がアルキル基の炭素数が1~8のp-アルキルスチレン単位であり、官能基 (b) が活性水素原子を有する官能基、窒素原子を有する官能基、カルボニル基を有する官能基、チオカルボニル基を有する官能基、エポキシ基およびチオエポキシ基から選ばれる少なくとも1種の官能基である前記 (8) の熱可塑性エラストマー組成物の製造方法；および、

15 (12) 付加重合系ブロック共重合体 (I₀) の重合体ブロック (A) に有するアルキルスチレン由来構造単位 (b) がp-メチルスチレン単位であり、官能基 (b) が水酸基である前記 (8) の熱可塑性エラストマー組成物の製造方法；
である。

20 そして、本発明は、

(13) 前記 (1) の熱可塑性エラストマー組成物からなる成形品である。

そして、本発明は、

25 (14) 芳香族ビニル化合物単位からなる重合体ブロック (A) を1個以上および共役ジエン化合物単位からなる重合体ブロック (B) を1個以上有するブロック共重合体またはその水素添加物であって、少なくと

も重合体ブロック（A）部分で架橋されていることを特徴とするブロック共重合体またはその水素添加物である。

さらに、本発明は、

5 （15） 重合体ブロック（A）に、炭素数1～8のアルキル基の少なくとも1個がベンゼン環に結合したアルキルスチレン由来構造単位（a）および官能基（b）のうちの少なくとも1種を有し、前記アルキルスチレン由来構造単位（a）および官能基（b）の少なくとも1種によって少なくとも重合体ブロック（A）部分で架橋されている前記（14）の
10 ブロック共重合体またはその水素添加物である。

図面の簡単な説明

第1図は、参考例5および比較参考例7で得られた熱可塑性エラストマー組成物の動的粘弾性の測定結果を示すグラフである。

15 発明を実施するための最良の形態

以下に本発明について詳細に説明する。

本発明の熱可塑性エラストマー組成物のベース成分をなす付加重合系ブロック共重合体（I）は、芳香族ビニル化合物単位からなる重合体ブロック（A）を1個以上および共役ジエン化合物単位からなる重合体ブロック（B）を1個以上有するブロック共重合体であって、且つハードセグメントをなす重合体ブロック（A）部分で少なくとも架橋されている。
20

付加重合系ブロック共重合体（I）は、重合体ブロック（B）部分では架橋されておらず重合体ブロック（A）部分でのみ架橋されていてもよいし、または重合体ブロック（A）部分と重合体ブロック（B）部分の両方で架橋されていてもよい。そのうちでも、付加重合系ブロック共
25 重合体（I）は、重合体ブロック（B）部分では架橋されておらず重合

体ブロック(A) 部分のみで架橋されていることが、ゴム用軟化剤(III)の保持力に優れ、ゴム用軟化剤(III) のビリードを抑制する点から好ましい。

5 少なくとも重合体ブロック (A) 部分で架橋されている付加重合系ブロック共重合体 (I) は、重合体ブロック(A)に、炭素数1~8のアルキル基の少なくとも1個がベンゼン環に結合したアルキルスチレン由来構造単位(a) [以下これを「C_{1~8}アルキルスチレン由来構造単位(a)」という] および官能基(b) の少なくとも1種を導入し、C_{1~8}アルキルスチレン由来構造単位 (a) および/または官能基 (b) によって重合体
10 ブロック (A) に架橋構造を形成することによって好適に得られる。

付加重合系ブロック共重合体 (I) では、芳香族ビニル化合物単位からなる重合体ブロック(A)はハードセグメントを構成し、重合体ブロック (B) はソフトセグメントを構成している。本発明の熱可塑性エラストマー組成物で好適に用いられる付加重合系ブロック共重合体 (I) は、
15 ハードセグメントをなす重合体ブロック (A)にC_{1~8}アルキルスチレン由来構造単位(a)および官能基 (b)の少なくとも1種を有し、C_{1~8}アルキルスチレン由来構造単位 (a) および官能基 (b) の少なくとも1種によって重合体ブロック (A) 部分が架橋されているために、そのような付加重合系ブロック共重合体 (I) を含有する本発明の熱可塑性エ
20 ラストマー組成物は、高温での優れた歪み回復性、良好なゴムの特性を有している。

付加重合系ブロック共重合体 (I) は、重合体ブロック (A) にのみC_{1~8}アルキルスチレン由来構造単位 (a) および官能基 (b) の少なくとも1種を有し重合体ブロック (B) にはそれらのいずれをも有しておらず重合体ブロック (A) 部分でのみ架橋されていてもよいし、重合体
25 ブロック (A) にC_{1~8}アルキルスチレン由来構造単位(a) および官能

基 (b) の少なくとも 1 種を有すると共に重合体ブロック (B) に官能
基 (b) を有し、重合体ブロック (A) と重合体ブロック (B) の両方で架
橋されていてもよい。また、重合体ブロック (A) と重合体ブロック (B)
の両方で架橋されている付加重合系ブロック共重合体 (I) では、重合
5 体ブロック (B) での架橋は、 $C_{1\sim 8}$ アルキルスチレン由来構造単位 (a)
および官能基 (b) 以外のもので架橋されていてもよい。

$C_{1\sim 8}$ アルキルスチレン由来構造単位 (a) および官能基 (b) の少な
くとも 1 種を有する重合体ブロック (A) では、 $C_{1\sim 8}$ アルキルスチレン
由来構造単位 (a) および／または官能基 (b) は、重合体ブロック (A) の
10 末端に存在していてもよいし、重合体ブロック (A) の分子鎖の途中に
存在していてもよいし、重合体ブロック (A) の末端と分子鎖の途中の
両方に存在していてもよい。そのため、重合体ブロック (A) は、重合
体ブロック (A) の末端部分で架橋されていてもよいし、重合体ブロッ
ク (A) の分子鎖の途中で架橋されていてもよいし、または重合体ブロッ
15 克 (A) の末端と分子鎖の途中の両方で架橋されていてもよい。

付加重合系ブロック共重合体 (I) が、重合体ブロック (A) を 1 個
有するジブロック共重合体 (A-B)、重合体ブロック (A) を 1 個有す
るトリブロック共重合体 (B-A-B) またはそれらの水素添加物であ
る場合、 $C_{1\sim 8}$ アルキルスチレン由来構造単位 (a) および官能基 (b)
20 の少なくとも 1 種はその 1 個の重合体ブロック (A) に存在し、その部
分で架橋結合が形成されている。

また、付加重合系ブロック共重合体 (I) が、重合体ブロック (A) を
2 個以上有するトリブロック、テトラブロック以上のマルチブロック共
重合体又はそれらの水素添加物である場合は、2 個以上の重合体ブロッ
ク (A) のうちの 1 個にのみ $C_{1\sim 8}$ アルキルスチレン由来構造単位 (a) お
25 よび官能基 (b) の少なくとも 1 種を存在させてその部分で架橋された

構造にしてもよいし、或いは2個以上または全部の重合体ブロック(A)にC₁₋₈アルキルスチレン由来構造単位(a)および官能基(b)の少なくとも1種をそれぞれ存在させて、複数の重合体ブロック(A)部分で架橋された構造にしてもよい。

- 5 C₁₋₈アルキルスチレン由来構造単位(a)および官能基(b)のいずれをも有していない重合体ブロック(A)をA₀、C₁₋₈アルキルスチレン由来構造単位(a)および官能基(b)の少なくとも1種を有する重合体ブロック(A)をA₁、重合体ブロック(B)をBで表すと、付加重合系ブロック共重合体(I)が重合体ブロック(A)を1個だけ有する前記したジブロック共重合体、トリブロック共重合体またはそれらの水素添加物である場合、付加重合系ブロック共重合体(I)は、少なくとも重合体ブロックA₁部分で架橋された、A₁-Bで表されるジブロック共重合体であるか、B-A₁-Bで表されるトリブロック共重合体であるか、またはその水素添加物である。この場合、付加重合系ブロック共重合体
- 10 (I)は、ゴム弾性を良好にする点から、重合体ブロック(B)部分でも架橋されていることが望ましい。

- また、付加重合系ブロック共重合体(I)が重合体ブロック(A)を2個以上有するトリブロック以上のマルチブロック共重合体である場合は、例えば、少なくともブロックA₁部分で架橋されたA₁-B-A₀、
- 20 A₁-B-A₁、A₁-B-A₀-B、A₁-B-A₁-B、A₁-A₀-B-A₀-A₁、A₀-A₁-B-A₁-A₀、A₁-B-A₀-B-A₁、(A₁-B)^j(jは3以上の整数を示す)、(A₁-B)^k-A₁(kは2以上の整数を示す)、(B-A₁)^m-B(mは2以上の整数を示す)、(A₁-B)ⁿX(nは2以上の整数、Xはカップリング剤残基を示す)などで表される種々のマルチブロック共重合体および/またはその水素添加物などであり、それらのいずれであってもよい。
- 25

その中でも、付加重合系ブロック共重合体(I)は、少なくともブロックA₁部分で架橋されたA₁-B-A₁で表されるトリブロック共重合体の水素添加物および／またはA₁-A₀-B-A₀-A₁で表されるペンタブロック共重合体の水素添加物であることが、本発明の熱可塑性エラストマー組成物の高温での歪み回復性が良好になることから好ましい。

なかでも、付加重合系ブロック共重合体(I)は、少なくともブロックA₁部分で架橋されたA₁-B-A₁で表されるトリブロック共重合体の水素添加物の架橋物であることが、架橋結合の導入による物性改善の効果が高く、得られる熱可塑性エラストマー組成物の高温での歪み回復性やゴムの特性がより優れたものとなることから好ましい。

重合体ブロック(A)において、C₁₋₈アルキルスチレン由来構造単位(a)を構成するアルキルスチレンとしては、例えば、アルキル基の炭素数が1～8である、o-アルキルスチレン、m-アルキルスチレン、p-アルキルスチレン、2, 4-ジアルキルスチレン、3, 5-ジアルキルスチレン、2, 4, 6-トリアルキルスチレン、前記したアルキルスチレン類におけるアルキル基の水素原子の1個または2個以上がハロゲン原子で置換されたハロゲン化アルキルスチレン類などを挙げることができる。より具体的には、C₁₋₈アルキルスチレン由来構造単位を構成するアルキルスチレン誘導体としては、例えば、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、3, 5-ジメチルスチレン、2, 4, 6-トリメチルスチレン、o-エチルスチレン、m-エチルスチレン、p-エチルスチレン、2, 4-ジエチルスチレン、3, 5-ジエチルスチレン、2, 4, 6-トリエチルスチレン、o-プロピルスチレン、m-プロピルスチレン、p-プロピルスチレン、2, 4-ジプロピルスチレン、3, 5-ジプロピルスチレン、2, 4, 6-トリプロピルスチレン、2-メチル-4-エチルスチ

5 レン、3-メチル-5-エチルスチレン、o-クロロメチルスチレン、
m-クロロメチルスチレン、p-クロロメチルスチレン、2, 4-ビス
 (クロロメチル) スチレン、3, 5-ビス(クロロメチル) スチレン、
2, 4, 6-トリ(クロロメチル) スチレン、o-ジクロロメチルスチ
 レン、m-ジクロロメチルスチレン、p-ジクロロメチルスチレンなど
 を挙げることができる。

 重合体ブロック(A)は、 C_{1-8} アルキルスチレン由来構造単位(a)
 として前記したアルキルスチレンおよびハロゲン化アルキルスチレンの
 うちの1種または2種以上からなる単位を有することができる。

10 そのうちでも、 C_{1-8} アルキルスチレン由来構造単位(a)としては、
 p-メチルスチレン単位が、ビスマレイミド系化合物や有機過酸化物な
 どの架橋剤(IV)との反応性に優れ、重合体ブロック(A)に架橋構造
 を確実に導入できることから好ましい。

15 アルキルスチレン由来構造単位のベンゼン環に結合したアルキル基の
 炭素数が9以上になると、架橋剤(IV)との反応性に劣り、架橋構造が
 形成されにくくなる。

20 付加重合系ブロック共重合体(I)の重合体ブロック(A)が C_{1-8} ア
 ルキルスチレン由来構造単位(a)を有し、その部分で架橋されている
 場合に、重合体ブロック(A)における C_{1-8} アルキルスチレン由来構造
 単位(a)の含有量は、付加重合系ブロック共重合体(I)における結
 合ブロック数、付加重合系ブロック共重合体の分子量、重合体ブロック
 (A)が C_{1-8} アルキルスチレン由来構造単位(a)のみを有しているか、
 または C_{1-8} アルキルスチレン由来構造単位(a)と共に官能基(b)を
 有しているかなどによって異なり得る。

25 付加重合系ブロック共重合体(I)が重合体ブロック(A)に官能基
 (b)を持たず、 C_{1-8} アルキルスチレン由来構造単位(a)のみを有し、

C_{1-8} アルキルスチレン由来構造単位(a) 部分で架橋された付加重合系
 ブロック共重合体またはその水素添加物[以下これを「付加重合系ブロッ
 ク共重合体(I a)」ということがある] である場合は、重合体ブロック
 (A) における C_{1-8} アルキルスチレン由来構造単位(a) の含有割合は、
 5 付加重合系ブロック共重合体 (I a) を構成する重合体ブロック(A)の
 質量[付加重合系ブロック共重合体 (I a) が2個以上の重合体ブロッ
 ク (A) を有する場合はその合計質量] に対して1質量%以上であるこ
 とが好ましく、5質量%以上であることがより好ましく、10質量%以
 上であることが更に好ましい。場合によっては、重合体ブロック (A)
 10 を構成する全ての単位が C_{1-8} アルキルスチレン由来構造単位(a) から
 なっていてもよい。重合体ブロック(A) に C_{1-8} アルキルスチレン由来
 構造単位 (a) のみを有する付加重合系ブロック共重合体 (I a) にお
 いて、重合体ブロック(A) の質量に対して C_{1-8} アルキルスチレン由来
 構造単位(a)の含有割合が1質量%未満であると、重合体ブロック(A)
 15 部分で架橋結合が形成されにくくなり、そのような付加重合系ブロック
 共重合体を含有する熱可塑性エラストマー組成物の高温での歪み回復性
 が劣ったものになり易い。

付加重合系ブロック共重合体(I)の重合体ブロック (A) に有する官
 能基(b) (架橋前の官能基) としては、例えば、活性水素原子を有する
 官能基[例えば式： $-OH$, $-SH$, $-NH_2$, $-NHR$, $-CONH_2$,
 20 $-CONHR$, $-CONH-$, $-SO_3H$, $-SO_2H$, $-SOH$ で表さ
 れる官能基(式中Rは炭化水素基を示す)など] ; 窒素原子を有する官能
 基(例えば、式： $-NR_2$, $>C=NH$, $>C=N-$, $-CN$, $-NCO$,
 $-OCN$, $-SCN$, $-NO$, $-NO_2$, $-NCS$, $-CONR_2$, $-C$
 25 $ONR-$ 等で表される官能基(式中Rは炭化水素基を示す)等] ; カルボ
 ニル基またはチオカルボニル基を有する官能基[例えば、式： $>C=O$,

>C=S, -CH=O, -CH=S, -COOR, -CSOR (式中Rは炭化水素基を示す) など] ; エポキシ基、チオエポキシ基などを挙げることができる。付加重合系ブロック共重合体(I)は、重合体ブロック(A)にこれらの官能基の1種または2種以上を有し、その部分で架橋されていることができる。

そのうちでも、重合体ブロック(A)に有する官能基(b)は、水酸基であることが、架橋結合が形成し易い点から好ましい。

付加重合系ブロック共重合体(I)の重合体ブロック(A)が官能基(b)を有し、その部分で架橋されている場合に、重合体ブロック(A)における官能基(b)の含有量は、付加重合系ブロック共重合体(I)の結合ブロック数、分子量、重合体ブロック(A)が官能基(b)のみを有しているかまたは官能基(b)と共にC₁₋₈アルキルスチレン由来構造単位(a)を有しているかなどによって異なり得る。

付加重合系ブロック共重合体(I)が、重合体ブロック(A)にC₁₋₈アルキルスチレン由来構造単位(a)を持たず官能基(b)のみを有し、官能基(b)部分で架橋された付加重合系ブロック共重合体またはその水素添加物[以下これを「付加重合系ブロック共重合体(Ib)」ということがある]であって且つ重合体ブロック(B)では架橋されていないものである場合は、付加重合系ブロック共重合体(Ib)1分子当たりの官能基((b)の数は、1.2~1000個であることが好ましく、1.6~200個であることがより好ましい。また、付加重合系ブロック共重合体(I)がC₁₋₈アルキルスチレン由来構造単位(a)を持たず、重合体ブロック(A)および重合体ブロック(B)の両方に官能基(b)を有し、重合体ブロック(A)と重合体ブロック(B)の両方で架橋されているものである場合は、付加重合系ブロック共重合体(Ib)1分子当たりの官能基数は、2.2~1100個であることが好ましく、1.6~

230個であることがより好ましい。その際に、重合体ブロック(B)での官能基数は、付加重合系ブロック共重合体(I b)1分子当たり0.5~30個であることが好ましい。付加重合系ブロック共重合体(I)における官能基(b)の数は、HPLC、NMR、GPC、滴定などを用いて算出できる。

付加重合系ブロック共重合体(I)が、同一または相異なる重合体ブロック(A)にC_{1~8}アルキルスチレン由来構造単位(a)と官能基(b)の両方を有する場合は、C_{1~8}アルキルスチレン由来構造単位(a)の含有量が重合体ブロック(A)の質量に対して1~90質量%、および官能基(b)の含有量が付加重合系ブロック共重合体(I)1分子当たり1~1,000個であることが好ましい。

付加重合系ブロック共重合体(I)の重合体ブロック(A)部分における架橋結合の箇所数(個数)は、付加重合系ブロック共重合体(I)1分子当たり、2箇所以上であることが好ましい。重合体ブロック(A)における架橋結合の箇所数は、重合体ブロック(A)への官能基の導入個数およびそれに対する架橋剤(IV)の使用量を調節することによって変えることができる。

付加重合系ブロック共重合体(I)は、重合体ブロック(A)を構成する芳香族ビニル化合物単位として、C_{1~8}アルキルスチレン由来構造単位(a)以外の他の芳香族ビニル化合物単位を有することができる。他の芳香族ビニル化合物単位としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、 β -メチルスチレン、*t*-ブチルスチレン、モノフルオロスチレン、ジフルオロスチレン、モノクロロスチレン、ジクロロスチレン、メトキシスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、インデン、アセトナフチレンなどからなる単位を挙げることができ、これらの1種または2種以上の単位を有することができる。なかでも、他の芳香族ビ

ニル化合物単位としてはスチレン単位が好ましい。

重合体ブロック (A) が、 C_{1-8} アルキルスチレン由来構造単位 (a) と共に他の芳香族ビニル化合物単位を有する場合は、 C_{1-8} アルキルスチレン由来構造単位 (a) と他の芳香族ビニル化合物単位の結合形態は、
5 ランダム状、ブロック状、テーパーブロック状などのいずれの形態になってもよい。

重合体ブロック (A) は、上記した芳香族ビニル化合物に由来する構造単位と共に、必要に応じて他の共重合性単量体からなる構造単位を少量有していてもよい。その場合の他の共重合性単量体からなる構造単位の割合は、重合体ブロック (A) の合計質量に基づいて30質量%以下
10 であることが好ましく、10質量%以下であることがより好ましい。その場合の他の共重合性単量体としては、例えばメタクリル酸エステル、アクリル酸エステル、1-ブテン、ペンテン、ヘキセン、ブタジエン、イソプレン、メチルビニルエーテルなどのイオン重合性単量体を挙げる
15 ことができる。これらの他の共重合性単量体の結合形態は、ランダム状、ブロック状、テーパーブロック状などのいずれの形態になってもよい。

付加重合系ブロック共重合体 (I) において、重合体ブロック (B) を構成する共役ジエン化合物としては、イソプレン、ブタジエン、ヘキサジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエンなどを挙げる
20 ことができる。重合体ブロック (B) は、これらの共役ジエン化合物の1種のみから構成されていてもまたは2種以上から構成されていてもよい。重合体ブロック (B) が2種以上の共役ジエン化合物に由来する構造単位を有している場合は、それらの結合形態はランダム、
25 テーパー、ブロック状、またはそれらの2種以上の組み合わせからなっていることができる。

なかでも、重合体ブロック(B)は、イソブレン単位を主体とするモノマー単位からなるポリイソブレンブロックまたはその不飽和結合の一部または全部が水素添加された水添ポリイソブレンブロック；ブタジエン単位を主体とするモノマー単位からなるポリブタジエンブロックまたはその不飽和結合の一部または全部が水素添加された水添ポリブタジエンブロック；或いはイソブレン単位とブタジエン単位を主体とするモノマー単位からなるイソブレン／ブタジエン共重合ブロックまたはその不飽和結合の一部または全部が水素添加された水添イソブレン／ブタジエン共重合ブロックであることが、耐候性、耐熱性などの点から好ましい。

5

特に、重合体ブロック(B)は、前記したポリイソブレンブロック、ポリブタジエンブロックまたはイソブレン／ブタジエン共重合ブロックの水素添加されたブロックであることがより好ましい。

10

重合体ブロック(B)の構成ブロックとなり得る上記したポリイソブレンブロックでは、その水素添加前には、イソブレンに由来する単位は、

15

2-メチル-2-ブテン-1, 4-ジイル基 $[-CH_2-C(CH_3)=CH-CH_2-; 1, 4-結合のイソブレン単位]$ 、イソプロベニルエチレン基 $[-CH(C(CH_3)=CH_2)-CH_2-; 3, 4-結合のイソブレン単位]$ および 1-メチル-1-ビニルエチレン基 $[-C(CH_3)(CH=CH_2)-CH_2-; 1, 2-結合のイソブレン単位]$ からなる

20

群から選ばれる少なくとも1種の基からなっており、各単位の割合は特に限定されない。

重合体ブロック(B)の構成ブロックとなり得る上記したポリブタジエンブロックでは、その水素添加前には、そのブタジエン単位の70～20モル%、特に65～40モル%が2-ブテン-1, 4-ジイル基

25

$(-CH_2-CH=CH-CH_2-; 1, 4-結合ブタジエン単位)$ であり、30～80モル%、特に35～60モル%がビニルエチレン基 $[-CH$

($\text{CH}=\text{CH}$)— CH_2 —; 1, 2-結合ブタジエン単位]であることが好ましい。ポリブタジエンブロックにおける1, 4-結合量が上記した70~20モル%の範囲内であると、そのゴム物性が良好になる。

5 重合体ブロック(B)の構成ブロックとなり得る上記したイソプレン/ブタジエン共重合ブロックでは、その水素添加前には、イソプレンに由来する単位は2-メチル-2-ブテン-1, 4-ジイル基、イソプロペニルエチレン基および1-メチル-1-ビニルエチレン基からなる群から選ばれる少なくとも1種の基からなっており、またブタジエンに由来する単位は2-ブテン-1, 4-ジイル基および/またはビニルエチレン基からなっており、各単位の割合は特に制限されない。イソプレン/ブタジエン共重合ブロックでは、イソプレン単位とブタジエン単位の配置は、ランダム状、ブロック状、テーパーブロック状のいずれの形態になってもよい。そして、イソプレン/ブタジエン共重合ブロックでは、ゴム物性の改善効果の点から、イソプレン単位:ブタジエン単位のモル比が1:9~9:1であることが好ましく、3:7~7:3であることがより好ましい。

付加重合系ブロック共重合体(I)を含有する熱可塑性エラストマー組成物の耐熱性および耐候性が良好なものとなる点から、付加重合系ブロック共重合体(I)の重合体ブロック(B)における不飽和二重結合の一部または全部が水素添加(以下「水添」ということがある)されていることが好ましい。その際の共役ジエン重合体ブロックの水添率は60モル%以上であることが好ましく、80モル%以上であることがより好ましく、100モル%であることがさらに好ましい。とりわけ水添率が100モル%に近いと、本発明の熱可塑性エラストマー組成物を製造するための動的な架橋処理の際に、重合体ブロック(B)と架橋剤(IV)との反応割合が低減する一方で、重合体ブロック(A)の有する C_{1-8} ア

ルキルスチレン由来構造単位 (a) および官能基 (b) の少なくとも 1 種と架橋剤 (IV) との反応が促進されて、ハードセグメントをなす重合体ブロック (A) に架橋結合が導入される選択性が高くなるので好ましい。

- 5 重合体ブロック (B) は、共役ジエンからなる構造単位とともに、必要に応じて他の共重合性単量体からなる構造単位を少量有していてもよい。その場合の他の共重合性単量体の割合は、付加重合系ブロック共重合体 (I) を構成する重合体ブロック (B) の合計質量に基づいて 30 質量%以下であることが好ましく、10 質量%以下であることがより好ましい。その場合の他の共重合性単量体としては、例えばスチレン、p-メチルスチレン、 α -メチルスチレンなどのイオン重合性単量体を挙げることができる。

- 15 付加重合系ブロック共重合体 (I) における架橋度は、付加重合系ブロック共重合体 (I) を含有する本発明の熱可塑性エラストマー組成物のポリマー組成、用途などに応じて調整し得るが、一般的には架橋後の付加重合系ブロック共重合体をシクロヘキサンを用いて 10 時間ソックスレー抽出処理した時に、シクロヘキサンに溶解せずに残留するゲルの質量割合 (ゲル分率) が抽出処理前の架橋後の付加重合系ブロック共重合体 (I) の質量に対して 80%以上となるような架橋度であることが、
20 高温での歪み回復性 (ゴム弾性) に優れる点から好ましい。

- 25 本発明の熱可塑性エラストマー組成物で用いる付加重合系ブロック共重合体 (I) は、ハードセグメントをなす重合体ブロック (A) 部分に架橋結合が形成されているという点で、共役ジエン系重合体ブロック部分が架橋されている従来の芳香族ビニル化合物重合体ブロック/共役ジエン化合物重合体ブロックよりなるブロック共重合体の架橋物とは異なっている。本発明の熱可塑性エラストマー組成物では、ハードセグメント

をなす重合体ブロック（A）部分で少なくとも架橋されている付加重合系ブロック共重合体（I）を用いることによって、上記したように、高温での歪み回復性に優れ、しかも柔軟で良好なゴムの性質を有する熱可塑性エラストマー組成物および成形品の提供を可能にしたものである。

- 5 付加重合系ブロック共重合体（I）の分子量は特に制限されないが、水素添加前で且つ動的な架橋処理前の状態〔水素添加前の付加重合系ブロック共重合体（I₀）〕において、重合体ブロック（A）の数平均分子量が2,500～75,000、好ましくは5,000～50,000の範囲内にあり、重合体ブロック（B）の数平均分子量が10,000～300,000、好ましくは30,000～250,000の範囲内にあり、付加重合系ブロック共重合体（I）〔水素添加前の付加重合系ブロック共重合体（I₀）〕の全体の数平均分子量が12,500～2,000,000、好ましくは50,000～1,000,000の範囲内にあることが、得られる熱可塑性エラストマー組成物の力学的特性、成形加工性などの点から好適である。なお、本明細書でいう数平均分子量（M_n）は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）法により、標準ポリスチレン検量線から求めた値をいう。
- 10
- 15

- 本発明の熱可塑性エラストマー組成物で用いるポリオレフィン（II）としては、エチレン系重合体、プロピレン系重合体、ポリブテン-1およびポリ4-メチルペンテン-1などを挙げることができ、これらの1種または2種以上を用いることができる。そのうち、ポリオレフィン（II）としては、成形加工性の点から、エチレン系重合体および／またはプロピレン系重合体が好ましく用いられ、プロピレン系共重合体がより好ましく用いられる。
- 20

- 25 ポリオレフィン（II）として好ましく用いられるエチレン系重合体としては、例えば、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、低密度ポ

リエチレンなどのエチレンの単独重合体、エチレン・ブテンー１共重合体、エチレン・ヘキセン共重合体、エチレン・ヘプテン共重合体、エチレン・オクテン共重合体、エチレン・４－メチルペンテンー１共重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・アクリル酸共重合体、エチレン・アクリル酸エステル共重合体、エチレン・メタクリル酸共重合体、エチレン・メタクリル酸エステル共重合体などのエチレン共重合体を挙げることができる。なかでも、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレンおよび／または低密度ポリエチレンが成形加工性の点からより好ましく用いられる。

また、ポリオレフィン（II）として好ましく用いられるプロピレン系重合体としては、例えば、プロピレン単独重合体、エチレン・プロピレンランダム共重合体、エチレン・プロピレンブロック共重合体、プロピレン・ブテンー１共重合体、プロピレン・エチレン・ブテンー１共重合体、プロピレン・４－メチルペンテンー１共重合体などを挙げることができる。なかでも、プロピレン単独重合体、エチレン・プロピレンランダム共重合体および／またはエチレンープロピレンブロック共重合体が成形加工性の点からより好ましく用いられる。

本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、付加重合系ブロック共重合体（I）１００質量部に対して、ポリオレフィン（II）の含有割合が１０～３００の質量部であることが必要である。ポリオレフィン（II）の含有割合が前記１０～３００質量部であることによって、熱可塑性エラストマー組成物中でポリオレフィン（II）が連続相をなし、その連続相中に少なくとも重合体ブロック（A）部分で架橋されている付加重合系ブロック共重合体（I）が微粒子状で分散したモルフォロジーを有するようになり、高温での歪み回復性、柔軟なゴムの特性、良好な成形加工性が熱可塑性エラストマー組成物に付与される。

- ポリオレフィン(II)の含有割合が前記した10質量部よりも少ないと、得られる熱可塑性エラストマー組成物の熱可塑性が不十分となり、成形加工性などが劣るようになり、一方前記した300質量部よりも多いと、得られる熱可塑性エラストマー組成物の柔軟性が不足する。本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、熱可塑性エラストマー組成物の成形加工性、柔軟性などの点から、付加重合系ブロック共重合体(I)100質量部に対して、ポリオレフィン(II)を12~200質量部の割合で含有することが好ましく、14~100質量部の割合で含有することがより好ましい。
- 10 本発明の熱可塑性エラストマー組成物が必要に応じて含有するゴム用軟化剤(III)の種類は特に制限されず、鉱物油系および/または合成樹脂系のいずれもが使用できる。鉱物油系軟化剤は、一般に芳香族系炭化水素、ナフテン系炭化水素およびパラフィン系炭化水素の混合物であって、パラフィン系炭化水素の炭素原子数が全炭素原子中の50%以上を占めるものがパラフィン系オイルと呼ばれ、一方ナフテン系炭化水素の炭素原子が30~45%のものがナフテン系オイルと呼ばれ、また芳香族系炭化水素の炭素原子が35%以上のものが芳香族系オイルと呼ばれている。これらの中で、本発明において好適に用いられるゴム用軟化剤はパラフィン系オイルである。
- 15 20 パラフィン系オイルとしては、40℃における動粘度が20~800 c s t (センチストークス)、特に50~600 c s t で、流動度が0~-40℃、特に0~-30℃、および引火点(COC法)が200~400℃、特に250~350℃のものが好ましく用いられる。合成樹脂系軟化剤としては、ポリブテン、低分子量ポリブタジエンなどを挙げることができる。
- 25 本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、付加重合系ブロック共重合

体(I)100質量部に対してゴム用軟化剤(III)を0~300質量部の割合で含有し、50~250質量部の割合で含有することが好ましい。ゴム用軟化剤(III)の含有割合が前記した300質量部を超えると、ゴム用軟化剤(III)のブリードアウト、および熱可塑性エラストマー組成物およびそれからなる成形品の力学物性が低下する。

本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、本発明の効果を損なわない範囲で、他の重合体を含有することができる。含有し得る他の重合体としては、例えば、ポリフェニレンエーテル系樹脂；ポリアミド6、ポリアミド6・6、ポリアミド6・10、ポリアミド11、ポリアミド12、
10 ポリアミド6・12、ポリヘキサメチレンジアミンテレフタルアミド、ポリヘキサメチレンジアミンイソフタルアミド、キシレン基含有ポリアミドなどのポリアミド系樹脂；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどのポリエステル系樹脂；ポリアクリル酸メチルやポリメタクリル酸メチルなどのアクリル系樹脂；ポリオキシメチレン
15 ホモポリマー、ポリオキシメチレンコポリマーなどのポリオキシメチレン系樹脂；スチレン単独重合体、アクリロニトリル・スチレン樹脂、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン樹脂などのスチレン系樹脂；ポリカーボネート樹脂；エチレン・プロピレン共重合ゴム（EPM）、エチレン・プロピレン・非共役ジエン共重合ゴム（EPDM）などのエチ
20 レン系エラストマー；スチレン・ブタジエン共重合体ゴム、スチレン・イソプレン共重合体ゴムなどのスチレン系エラストマーおよびその水素添加物またはその変性物；天然ゴム；合成イソプレンゴム、液状ポリイソプレンゴムおよびその水素添加物または変性物；クロロプレンゴム；
25 アクリルゴム；ブチルゴム；アクリロニトリル・ブタジエンゴム；エビクロロヒドリンゴム；シリコーンゴム；フッ素ゴム；クロロスルホン化ポリエチレン；ウレタンゴム；ポリウレタン系エラストマー；ポリアミ

ド系エラストマー；ポリエステル系エラストマー；軟質塩化ビニル樹脂などを挙げることができる。

5 なお、他の重合体の含有量は、得られる熱可塑性エラストマー組成物の柔軟性、力学物性が損なわれない範囲が好ましく、付加重合系ブロック共重合体（I）100質量部に対して200質量部以下であるのが好ましい。

10 また、本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、必要に応じて無機充填剤を含有することができる。本発明の熱可塑性エラストマー組成物が含有し得る無機充填剤としては、例えば、炭酸カルシウム、タルク、クレー、合成珪素、酸化チタン、カーボンブラック、硫酸バリウム、マイカ、ガラス繊維、ウィスカー、炭素繊維、炭酸マグネシウム、ガラス粉末、金属粉末、カオリン、グラファイト、二硫化モリブデン、酸化亜鉛などを挙げることができ、これらの1種または2種以上を含有することができる。無機充填剤の含有量は、得られる熱可塑性エラストマーの性能が損なわれない範囲であるのが好ましく、一般的には、付加重合系ブロック共重合体（I）100質量部に対して50質量部以下であるのが好ましい。

20 さらに、本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、必要に応じて滑剤、光安定剤、顔料、熱安定剤、防曇剤、難燃剤、帯電防止剤、シリコーンオイル、ブロッキング防止剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤などを1種または2種以上を含有することができる。このうち、酸化防止剤としては、例えば、ヒンダードフェノール系、ヒンダードアミン系、リン系、イオウ系などが挙げられる。

25 本発明の熱可塑性エラストマー組成物では、熱可塑性のポリオレフィン（II）からなる連続相（マトリックス相）中に、少なくとも重合体ブロック（A）部分で架橋された付加重合系ブロック共重合体（I）から

なる相、または付加重合系ブロック共重合体(I)とゴム用軟化剤(III)とからなる柔軟な相が、微細に分散している特異なモルフォロジー(分散形態)を有していることが好ましい。上記の微分散相の分散粒子径は、直径0.1 μ m \sim 30 μ mであるのが好ましく、0.1 μ m \sim 10 μ mであるのがより好ましい。しかしながら、それに限定されず、本発明の熱可塑性エラストマー組成物では、付加重合系ブロック共重合体(I)とゴム用軟化剤(III)とからなる相と、ポリオレフィン(II)からなる相とが共連続相を形成していてもよい。

本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、重合体ブロック(A)部分で少なくとも架橋した付加重合系ブロック共重合体(I)を予め製造し、その架橋した付加重合系ブロック共重合体(I)100質量部に対してポリオレフィン(II)を10 \sim 300質量部、ゴム用軟化剤(III)を0 \sim 300質量部および場合により他の重合体や添加剤を混合し加熱混練することによっても製造してもよい。

しかしながら、本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、芳香族ビニル化合物単位からなる重合体ブロック(A)を1個以上および共役ジエン化合物単位からなる重合体ブロック(B)を1個以上有し、且つ重合体ブロック(A)にC₁₋₈アルキルスチレン由来構造単位(a)および官能基(b)の少なくとも1種を有するブロック共重合体およびその水素添加物から選ばれる少なくとも1種の付加重合系ブロック共重合体(I₀)

(架橋前の付加重合系ブロック共重合体)100質量部に対して、ポリオレフィン(II)を10 \sim 300質量部、ゴム用軟化剤(III)を0 \sim 300質量部、および架橋剤(IV)0.01 \sim 20質量部の割合で混合し、場合により更に上記した他の重合体や添加剤を混合した混合物を溶解条件下に動的架橋する方法によって製造することが好ましい。かかる方法を採用することによって、各成分が均一に混合され、しかも重合体

ブロック (A) に有する $C_{1\sim 8}$ アルキルスチレン由来構造単位 (a) および官能基 (b) の少なくとも 1 種の部分で架橋された付加重合系ブロック共重合体 (I) を含有する本発明の熱可塑性エラストマー組成物を円滑に製造することができる。

- 5 ここで、本明細書における「熔融条件下に動的架橋する」とは、熔融状態にした前記混合物に混練によって剪断応力をかけながら架橋することを意味する。

- 10 本発明の熱可塑性エラストマー組成物の製造に用いる上記付加重合系ブロック共重合体 (I_0) は、重合体ブロック (A) に有する $C_{1\sim 8}$ アルキルスチレン由来構造単位 (a) および官能基 (b) の少なくとも 1 種が未だ架橋されていない付加重合系ブロック共重合体である点を除いては、本発明の熱可塑性エラストマー組成物を構成している上記で説明した架橋後の付加重合系ブロック共重合体 (I) とその内容 (例えばブロック共重合体を構成する単量体の種類や組成、分子量など) において同じである。
- 15

- 20 本発明の熱可塑性エラストマー組成物の製造に用いる架橋前の付加重合系ブロック共重合体 (I_0) の製法は何ら限定されず、重合体ブロック (A) に $C_{1\sim 8}$ アルキルスチレン由来構造単位 (a) および官能基 (b) の少なくとも 1 種を有する付加重合系ブロック共重合体 (I_0) を製造し得る方法であれば、いずれの方法を採用して製造してもよい。例えば、付加重合系ブロック共重合体 (I_0) は、アニオン重合やカチオン重合などのイオン重合法、ラジカル重合法などの公知の重合方法を行うことによって製造することができる。

- 25 重合体ブロック (A) に $C_{1\sim 8}$ アルキルスチレン由来構造単位 (a) を有する付加重合系ブロック共重合体 (I_0) は、前記した公知の重合方法を行うに当たって、重合体ブロック (A) を製造するための重合工程で、

芳香族ビニル化合物の少なくとも一部としてベンゼン環に結合した炭素数 1～8 のアルキル基を有するアルキルスチレンを用いることによって製造することができる。

5 また、重合体ブロック(A)に官能基(b)を有する付加重合系ブロック共重合体(I₀)は、停止反応、開始反応、官能化モノマーの共重合、高分子反応などを採用することによって製造することができる。例えば、二官能の陰イオン重合開始剤を用いて付加重合系ブロック共重合体を合成した場合、末端処理剤としてオキシラン、カルボニル基、チオカルボニル基、酸無水物、アルデヒド基、チオアルデヒド基、カルボン酸エステル基、アミド基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基、アミノ基、イミノ基、ニトリル基、エポキシ基、スルフィド基、イソシアネート基、イソチオシアネート基等を有する化合物を用い官能化させることによって重合体ブロック(A)の末端に官能基(b)を有する付加重合系ブロック共重合体(I₀)を製造することができる。

15 また、重合体ブロック(A)の分子鎖の途中に官能基(b)を有する付加重合系ブロック共重合体(I₀)は、例えば、Macromolecules 1995 ; 28 : 8702により製造することができる。

20 架橋剤(IV)としては、重合体ブロック(A)に存在するC₁₋₈アルキルスチレン由来構造単位(a)に作用して架橋結合を形成させる架橋剤[以下これを「架橋剤(IVa)」という]または官能基(b)と反応して架橋結合を形成する反応性基を有する架橋剤(IV)[以下これを「架橋剤(IVb)」という]が用いられる。

25 架橋剤(IVa)としては、溶融条件下での動的な架橋処理中に、付加重合系ブロック共重合体(I₀)の重合体ブロック(A)に存在するC₁₋₈アルキルスチレン由来構造単位(a)に作用してその部分で重合体ブロック(A)に架橋結合を形成させ得る架橋剤であればいずれでもよ

く特に制限されない。動的な架橋処理時の処理条件（例えば処理温度や処理時間など）に応じて、反応性などを考慮して適当な架橋剤(IV a)を選択することができ、そのうちでもビスマレイミド系化合物および有機過酸化物の1種または2種以上が架橋剤(IV a)として好ましく用いられる。

付加重合系ブロック共重合体(I₀)として重合体ブロック(B)の不飽和二重結合の全部が水添されたものを使用し、架橋剤(IV a)としてビスマレイミド系化合物を用いると、付加重合系ブロック共重合体(I₀)中の重合体ブロック(B)では架橋が行われず、重合体ブロック(A)に存在するC₁₋₈アルキルスチレン由来構造単位(a)部分のみで選択的に架橋された付加重合系ブロック共重合体(I)が形成される。また、付加重合系ブロック共重合体(I₀)として重合体ブロック(B)に不飽和二重結合が存在するものを使用し、架橋剤(IV a)としてビスマレイミド系化合物を用いると、C₁₋₈アルキルスチレン由来構造単位(a)を有する重合体ブロック(A)部分および重合体ブロック(B)部分の両方で架橋された付加重合系ブロック共重合体(I)が形成される。

また、架橋剤(IV a)として有機過酸化物を用いると、付加重合系ブロック共重合体(I₀)における重合体ブロック(B)に不飽和二重結合が存在してもまたは存在しなくても、C₁₋₈アルキルスチレン由来構造単位(a)を有する重合体ブロック(A)部分および重合体ブロック(B)部分の両方で架橋された付加重合系ブロック共重合体(I)が形成される。

ビスマレイミド系化合物としては、ベンゼン環に結合したアルキル基部分および不飽和二重結合部分で架橋を生じさせ得るビスマレイミド系化合物であればいずれも使用でき、例えば、N, N'-m-フェニレンビスマレイミド、N, N'-p-フェニレンビスマレイミド、N, N'-p-フェニレン(1-メチル)ビスマレイミド、N, N'-2, 7-ナフ

テンビスマレイミド、N, N' -m-ナフテンビスマレイミド、N, N'
'-m-フェニレン-4-メチルビスマレイミド、N, N'-m-フェニ
レン(4-エチル)ビスマレイミドおよびトルイレンビスマレイミドな
5 どを挙げることができ、これらのうちの1種または2種以上を用いるこ
とができる。そのうちでも、N, N'-m-フェニレンビスマレイミド
が反応性の点から好ましく用いられる。

有機過酸化物としては有機過酸化物のいずれもが使用でき、例えば、
ジクミルペルオキシド、ジ-t-ブチルペルオキシド、2, 5-ジメチル
-2, 5-ジ(t-ブチルペルオキシ)ヘキサン、2, 5-ジメチルー
10 2, 5-ジ(t-ブチルペルオキシ)ヘキシノー3、1, 3-ビス(t
-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼン、1, 1-ビス(t-ブチ
ルペルオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、n-ブチル
-4, 4-ビス(t-ブチルペルオキシ)バレレート、ベンゾイルペル
オキシド、p-クロロベンゾイルペルオキシド、2, 4-ジクロロベン
15 ゾイルペルオキシド、t-ブチルペルオキシベンゾエート、t-ブチル
ペルオキシイソプロピルカーボネート、ジアセチルペルオキシド、ラウ
ロイルペルオキシド、t-ブチルクミルペルオキシドなどを挙げること
ができ、これらのうちの1種または2種以上を用いることができる。そ
のうちでも、2, 5-ジメチルー2, 5-ジ(t-ブチルペルオキシ)ヘ
20 キサン、ジクミルペルオキシドが反応性の点から好ましく用いられる。

また、上記した架橋剤(IVa)と共に、必要に応じて、ベンゾチアジ
ルジスルフィド、テトラメチルチウラムジスルフィドなどのジスルフィ
ド系化合物などからなる架橋促進剤、トアリルイソシアヌレート、ジビ
ニルベンゼン、エチレングリコールジメタクリレート、トリエチレング
25 リコールジメタクリレートなどの多官能性単量体などの架橋助剤を用い
てもよい。

付加重合系ブロック共重合体(I₀)の重合体ブロック(A)に有する官能基(b)の種類に対応して用いられる架橋剤(IVb)としては、官能基(b)が水酸基、-SH、-NH₂、-NHR、-CONH₂、-CONHR、-CONH-、-SO₃H、-SO₂H、-SOHなどの活性水素原子を有する官能基である場合は、モノマーイソシアネート、イソシアネート付加物(脂肪族系、環状基を有する脂肪族系、芳香族系およびビフェニル系イソシアネート付加物など)、ブロックイソシアネートなどのイソシアネート化合物を架橋剤(IVb)として使用することができ、イソシアネート基を2個以上、特に3個以上有するポリイソシアネート化合物、例えばヘキサメチレンジイソシアネートを原料とするイソシアヌレート結合を有するポリイソシアネートなどが好ましく用いられる。その際に、付加重合系ブロック共重合体(I₀)の重合体ブロック(A)における官能基(b)とイソシアネート化合物架橋剤との反応性を高めるために錫系触媒、チタン系触媒などを用いることができる。

また、重合体ブロック(A)に有する官能基(b)が水酸基である場合には、前記したイソシアネート化合物以外にも、例えば、ポリエポキシ化合物、無水マレイン酸、ピロメリット酸無水物などのようなポリカルボン酸無水物などを架橋剤(IVb)として用いることができる。

重合体ブロック(A)に有する官能基(b)が、カルボキシル基である場合には、例えば、ポリエポキシ化合物、ポリアミンなどを架橋剤(IVb)として用いることができる。また、重合体ブロック(A)に有する官能基(b)がエポキシ基である場合は、例えば、ポリカルボン酸、ポリアミンなどを架橋剤(IVb)として用いることができる。

架橋剤(IV)の使用量[架橋剤(IVa)と架橋剤(IVb)を併用する場合は両者の合計使用量]は、上記のように、付加重合系ブロック共重合体(I₀)100質量部に対して0.01~20質量部であることが好ましく、

0.01~10質量部であることがより好ましい。架橋剤(IV)の使用量が前記した0.01質量部未満であると、重合体ブロック(A)に十分な架橋結合を形成させることができず、一方前記した20質量部よりも多いと、ゴム用軟化剤(III)のブリードアウト、熱可塑性エラストマー組成物およびそれからなる成形品の力学物性の低下などが生ずる。

また、官能基(b)の当量から架橋剤(IVb)の使用量をみると、架橋剤(IVb)の使用量は、重合体ブロック(A)に有する官能基(b)〔重合体ブロック(B)も官能基(b)を有する場合はその合計〕1当量に対して、0.1~100当量の割合であることが好ましく、0.1~10当量であることがより好ましい。

本発明の熱可塑性エラストマー組成物を製造するための溶融条件下での動的な架橋処理工程は、付加重合系ブロック共重合体(I₀)およびポリオレフィン(II)、またはこれら2者とゴム用軟化剤(III)を溶融混練して微細かつ均一に分散させ、さらに架橋剤(IV)によって付加重合系ブロック共重合体(I₀)における少なくとも重合体ブロック(A)部分で相互間に架橋結合を生じさせて付加重合系ブロック共重合体(I₀)をそのハードセグメント〔重合体ブロック(A)〕で少なくとも架橋した付加重合系ブロック共重合体(I)へと変換させる。付加重合系ブロック共重合体(I₀)、ポリオレフィン(II)および場合によりゴム用軟化剤(III)を含有する混合物を架橋する場合であっても、ゴムの加硫工程のように静的条件下で架橋処理した場合は、ポリオレフィン(II)が連続相を形成しにくため、得られる組成物は熱可塑性を示さないものとなり易い。

本発明の熱可塑性エラストマー組成物を製造するための、溶融条件下で動的に架橋処理を行うための装置としては、各成分を均一に混合し得る溶融混練装置のいずれもが使用でき、例えば単軸押出機、二軸押出機、

ニーダー、バンバリーミキサーなどを挙げることができる。なかでも、混練中の剪断力が大きく連続運転が可能な二軸押出機を使用するのが好ましい。

5 何ら限定されるものではないが、押出機を使用して本発明の熱可塑性エラストマー組成物を製造する際の動的な架橋処理方法の具体例としては、次の方法を挙げることができる。

まず、付加重合系ブロック共重合体(I₀)及びポリオレフィン(II)を混合し、押出機のホッパーに投入する。その際に、ポリオレフィン(II)、架橋剤(IV) およびゴム用軟化剤(III) を付加重合系ブロック共重合体
10 (I₀) に当初から添加するか、またはそれらの一部または全部を押出機の途中から添加して熔融混練して押し出す。その際に2台以上の押出機を使用して段階的に順次熔融混練してもよい。

熔融混練温度は、付加重合系ブロック共重合体(I₀) およびポリオレフィン(II) が熔融し、架橋剤(IV) が反応する範囲内の温度が適宜選
15 択されるが、通常160℃～270℃であるのが好ましく、180℃～240℃であるのがより好ましい。熔融混練時間は約30秒～5分間であるのが好ましい。

上記のような熔融条件下での動的な架橋処理によって得られる本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、熱可塑性のポリオレフィン(II)から
20 なる連続相(マトリックス相)中に、少なくとも重合体ブロック(A)部分で架橋された付加重合系ブロック共重合体(I) からなる相、または付加重合系ブロック共重合体(I)とゴム用軟化剤(III) とからなる柔軟な相が、微細に分散している特異なモルフォロジー(分散形態)を一般に有している。上記の微分散相の分散粒子径は、直径0.1μm～30
25 μmであるのが好ましく、0.1μm～10μmであるのがより好ましい。しかしながら、それに限定されず、本発明の熱可塑性エラストマー

組成物では、付加重合系ブロック共重合体（I）とゴム用軟化剤（III）
とからなる相と、ポリオレフィン（II）からなる相とが共連続相を形成
していてもよい。この場合も架橋剤（IV）の使用量や混練条件を適切に
5 選択することにより、得られる組成物を熱可塑性に優れたものとするこ
とができる。

上記のようにして得られる本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、
成形加工性に優れるため、例えば、射出成形法、押出成形法、インフレーション成形法、Tダイフィルム成形法、ラミネート成形法、ブロー成形法、中空成形法、圧縮成形法およびカレンダー成形法などの成形法に
10 より成形、加工することができる。

本発明の熱可塑性エラストマー組成物を成形加工して得られる成形品は、各種用途に用いることができ、具体的には、例えば、インストルメンタルパネル、センターパネル、センターコンソールボックス、ドアトリム、ピラー、アシストグリップ、ハンドル、エアバックカバー、エアダクトなどの自動車内装部品；ウェザーストリップ、バンパー、モール、ガラスランチャネルなどの自動車外装部品；掃除機のバンパー、リモコンスイッチ、OA機器の各種キートップ、テレビ、ステレオなどの家電部品；水中眼鏡、水中カメラカバーなどの水中使用製品；各種カバー部品、密閉、防水、防音、防振などを目的とする各種パッキン付き工業
15 部品；ラック、ピニオンブーツ、サスペンションブーツ、等速ジョイントブーツなどの自動車機能部品；ベルト、ホース、チューブ；電線被覆、消音ギヤなどの電気、電子部品；スポーツ用品；雑貨品；文房具；ドア、窓枠材などの建築用資材；各種継手；バルブ部品；医療用シリンジのガasket、バッグ、チューブなどの医療用品；ホットメルトシーリング材；糸ゴム、伸縮性フィルムなどの伸縮性材料；ワイヤー、ケーブルな
20 どに使用することができる。

実施例

以下に本発明を実施例、比較例、参考例などにより具体的に説明するが、本発明は以下の例により何ら限定されない。以下の実施例、比較例、参考例および比較参考例などにおいて、各物性の測定および成形品の品質の評価は次のようにして行った。

(1) 硬度 (J I S - A) の測定 :

実施例または比較例で得られた熱可塑性エラストマー組成物からなるプレスシートを所定の厚さ (12 mm) に重ねて、J I S - K 6 3 0 1 に準じてA硬度を測定した。

(2) 引張破断強さおよび引張破断伸びの測定 :

実施例または比較例で得られた熱可塑性エラストマー組成物からなるプレスシートを3号ダンベル形に打ち抜き、オートグラフ [(株) 島津製作所製] を使用して、J I S - K 6 3 0 1 に準じて500 mm/分の条件で引張破断強さおよび引張破断伸びの測定を行った。

(3) 圧縮永久歪みの測定 :

実施例または比較例で得られた熱可塑性エラストマー組成物からなるプレスシートを用いて、J I S - K 6 3 0 1 に準じて、温度120℃、圧縮変形量25%の条件下に22時間放置した後の圧縮永久歪みを測定した。

(4) ゲル分率の測定 :

実施例、比較例、参考例または比較参考例で得られた試料1 gをシクロヘキサンで10時間ソックスレー抽出処理を行い、抽出処理後、抽出残渣を分離して真空乾燥し、抽出残渣の質量を測定して、抽出処理前の試料の質量に対する質量%を求めてゲル分率とした。

なお、実施例4、比較例8、実施例22および参考例2で得られた架橋後の熱可塑性エラストマー組成物よりなる試料でのゲル分率は、抽出

処理後の残渣（組成物）の質量から抽出処理前の試料に含まれるポリオレフィン(II)の質量を差し引いて該残渣に含まれる付加重合系ブロック共重合体(I₀-1 a)、付加重合系ブロック共重合体(1 2)または付加重合系ブロック共重合体(I₀-8 b)の架橋物の質量を算出し、架橋処理前の熱可塑性エラストマー組成物に含まれていた付加重合系ブロック共重合体(I₀-1 a)、付加重合系ブロック共重合体(1 2)または付加重合系ブロック共重合体(I₀-8 b)の質量に対する該残渣中の付加重合系ブロック共重合体(I₀-1 a)、付加重合系ブロック共重合体(1 2)または付加重合系ブロック共重合体(I₀-8 b)の架橋物の割合（質量％）を求めてゲル分率とした。

（５）動的粘弾性の測定：

参考例５または比較参考例７で得られた熱可塑性エラストマー組成物を用いて得られたプレスシートを幅５mmの短冊状に切断して試験片を作製し、その試験片を用いて歪み０．３％、周波数１Hz、昇温速度３℃／分の条件で動的粘弾性を測定した。測定装置としてレオロジ社製の粘弾性解析測定装置「DVE-V4」を使用した。

以下の実施例、比較例または比較参考例で用いたポリオレフィン(II)、ゴム用軟化剤(III) および架橋剤 (IV) の内容は下記のとおりである。

○ポリオレフィン (II-1)：

ポリプロピレン（単独重合体） [(株)グランドポリマー製「グランドポリプロS13B」、メルトフローレート＝700g／10分]

○ポリオレフィン (II-2)：

ポリプロピレン（ランダム共重合体） [(株)グランドポリマー製「グランドポリプロB221」、メルトフローレート＝1g／10分]

○ポリオレフィン (II-3)：

ポリプロピレン（単独重合体） [(株)グランドポリマー製「グランド

ポリプロB101」、メルトフローレート=0.8g/10分]

○ポリオレフィン (II-4) :

ポリプロピレン (ブロック共重合体) [(株)グラントポリマー製「グラントポリプロJ701WA」、メルトフローレート=1g/10分]

5 ○ポリオレフィン (II-5) :

ポリプロピレン (ブロック共重合体) [(株)グラントポリマー製「グラントポリプロJ705WA」、メルトフローレート=15g/10分]

○ゴム用軟化剤 (III) :

パラフィン系プロセスオイル [出光興産 (株) 製「PW-380」]

10 ○架橋剤 (IVa-1) :

N, N' -m-フェニレンビスマレイミド [大内新興化学工業(株)製「バルノックPM」]

○架橋剤 (IVa-2) :

ジクミルベルオキシド [日本油脂(株)製「パークミルD」]

15 ○架橋剤 (IVa-3) :

2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (t-ブチルベルオキシ) ヘキサン
[日本油脂 (株) 製「パーヘキサ25B-40」]

○架橋剤 (IVb-4) :

ヘキサメチレンジイソシアネートを原料としてなるイソシアヌレート
20 結合を有するポリイソシアネート [日本ポリウレタン工業 (株) 製「コロネートHX」、イソシアネート基数=3個/1分子]

○架橋剤 (IVb-5) :

ピロメリット酸無水物

《製造例1》 [付加重合系ブロック共重合体 (I₀-1a) の製造]

25 攪拌装置付き耐圧容器中にジクロヘキサンを2700g、p-メチルスチレンモノマーを71g及びsec-ブチルリチウムの1.3mol

シクロヘキサン溶液を2 ml 加え、50℃で120分間重合した後、テトラヒドロフランを6.27 g、ブタジエンモノマーを265 g 加えて120分間重合した。更にp-メチルスチレンモノマーを71 g 加えて120分間重合した後、メタノールを添加し重合を停止し、ポリ(p-メチルスチレン)-ポリブタジエン-ポリ(p-メチルスチレン)型トリブロック共重合体を得た。該トリブロック共重合体のシクロヘキサン溶液を調製し、十分に窒素置換を行った耐圧容器に仕込んだ後、Ni/Al系のZiegler系水素添加触媒を用いて水素雰囲気下において80℃で5時間水素添加反応を行い、ポリ(p-メチルスチレン)-水素添加ポリブタジエン-ポリ(p-メチルスチレン)型トリブロック共重合体[Mn=260,000;各重合体ブロックの割合=17.5/65/17.5(質量比);ポリブタジエンブロックの水素添加率=99モル%][付加重合系ブロック共重合体(I₀-1a)]を製造した。

《製造例2》[付加重合系ブロック共重合体(I₀-2a)の製造]

攪拌装置付き耐圧容器中にシクロヘキサンを2700 g、p-メチルスチレンモノマーを18.6 gおよびsec-ブチルリチウムの1.3 molシクロヘキサン溶液を1.86 ml 加え、50℃で120分間重合した後、スチレンモノマーを46.1 g 加え、60分間重合した後、テトラヒドロフランを6.19 g、ブタジエンモノマーを240 g 加えて120分間重合した。更にスチレンモノマーを46.1 g 加え、50℃で60分間重合し、次いでp-メチルスチレンモノマーを18.6 g 加えて120分間重合した後、メタノールを添加し重合を停止し、ポリ(p-メチルスチレン)-ポリスチレン-ポリブタジエン-ポリスチレン-ポリ(p-メチルスチレン)型ペンタブロック共重合体を得た。該ペンタブロック共重合体のシクロヘキサン溶液を調製し、十分に窒素置換を行った耐圧容器に仕込んだ後、Ni/Al系のZiegler系水素添

加触媒を用いて水素雰囲気下において80℃で5時間水素添加反応を行い、ポリ(p-メチルスチレン)-ポリスチレン-水素添加ポリブタジエン-ポリスチレン-ポリ(p-メチルスチレン)型ペンタブロック共重合体[Mn=260,000;各重合体ブロックの割合=5/12.5/65/12.5/5(質量比);ポリブタジエンブロックの水素添加率=99モル%][付加重合系ブロック共重合体(I₀-2a)]を製造した。

【製造例3】[付加重合系ブロック共重合体(I₀-3a)の製造]

10 攪拌装置付き耐圧容器中にシクロヘキサンを2700g、p-メチルスチレンモノマーを71.3gおよびsec-ブチルリチウムの1.3molシクロヘキサン溶液を8.84ml加え、50℃で120分間重合した後、テトラヒドロフランを6.27g、ブタジエンモノマーを265g加え120分間重合した。さらにp-メチルスチレンモノマーを71g加え120分間重合した後、メタノールを添加し重合を停止し、
15 ポリ(p-メチルスチレン)-ポリブタジエン-ポリ(p-メチルスチレン)型トリブロック共重合体を得た。該トリブロック共重合体のシクロヘキサン溶液を調製し、十分に窒素置換を行った耐圧容器に仕込んだ後、Ni/Al系のZiegler系水素添加触媒を用いて水素雰囲気下において80℃で5時間水素添加反応を行い、ポリ(p-メチルスチレン)-水素添加ポリブタジエン-ポリ(p-メチルスチレン)型トリブロック共重合体[Mn=60,000;各重合体ブロックの割合=17.5/65/17.5(質量比);ポリブタジエンブロックの水素添加率=99モル%][付加重合系ブロック共重合体(I₀-3a)]を製造した。

【製造例4】[付加重合系ブロック共重合体(I₀-4a)の製造]

25 攪拌装置付き耐圧容器中にシクロヘキサンを2700g、2,4,6-トリメチルスチレンモノマーを71gおよびsec-ブチルリチウム

の1.3molシクロヘキサン溶液を2.47ml加え、50℃で120分間重合した後、テトラヒドロフランを6.41g、ブタジエンモノマーを333g加え120分間重合した。更に2,4,6-トリメチルスチレンモノマーを71g加え120分間重合した後、メタノールを添加し重合を停止し、ポリ(2,4,6-トリメチルスチレン)-ポリブタジエン-ポリ(2,4,6-トリメチルスチレン)型トリブロック共重合体を得た。該トリブロック共重合体のシクロヘキサン溶液を調製し、十分に窒素置換を行った耐圧容器に仕込んだ後、Ni/Al系のZiegler系水素添加触媒を用いて水素雰囲気下において80℃で5時間水素添加反応を行い、ポリ(2,4,6-トリメチルスチレン)-水素添加ポリブタジエン-ポリ(2,4,6-トリメチルスチレン)型トリブロック共重合体[Mn=200,000;各重合体ブロックの割合=15/70/15(質量比);ポリブタジエンブロックの水添率=99モル%][付加重合系ブロック共重合体(I₀-4a)]を製造した。

15 《製造例5》[付加重合系ブロック共重合体(I₀-5a)の製造]

20 攪拌装置付き耐圧容器中にシクロヘキサンを2700g、p-メチルスチレン/スチレン=40/60の割合で混合した混合モノマーを70gおよびsec-ブチルリチウムの1.3molシクロヘキサン溶液を2.52ml加え、50℃で120分間重合した後、イソブレン/ブタジエン=60/40の割合で混合した混合モノマーを326.6g加え120分間重合した。更にp-メチルスチレン/スチレン=40/60の割合で混合した混合モノマーを70g加え、120分間重合した後、メタノールを添加し重合を停止し、ポリ(p-メチルスチレン/スチレン)-ポリ(イソブレン/ブタジエン)-ポリ(p-メチルスチレン/スチレン)型トリブロック共重合体を得た。該トリブロック共重合体のシクロヘキサン溶液を調製し、十分に窒素置換を行った耐圧容器に仕込

んだ後、Ni/Al系のZiegler系水素添加触媒を用いて水素雰囲気下において80℃で5時間水素添加反応を行い、ポリ(p-メチルスチレン/スチレン)-水素添加ポリ(イソブレン/ブタジエン)-ポリ(p-メチルスチレン/スチレン)型トリブロック共重合体[Mn=200,000;各重合体ブロックの割合=15/70/15(質量比);ポリ(イソブレン/ブタジエン)ブロックの水素添加率=99モル%]
5 [付加重合系ブロック共重合体(I₀-5a)]を製造した。

《製造例6》[付加重合系ブロック共重合体(I₀-6a)の製造]

10 攪拌装置付き耐圧容器中にシクロヘキサンを2700g、p-メチルスチレン/スチレン=20/80の割合で混合した混合モノマーを70gおよびsec-ブチルリチウムの1.3molシクロヘキサン溶液を2.52ml加え、50℃で120分間重合した後、イソブレン/ブタジエン=60/40の割合で混合した混合モノマーを326.6g加え120分間重合した。更にp-メチルスチレン/スチレン=20/80
15 の割合で混合した混合モノマーを70g加え、120分間重合した後、メタノールを添加し重合を停止し、ポリ(p-メチルスチレン/スチレン)-ポリ(イソブレン/ブタジエン)-ポリ(p-メチルスチレン/スチレン)型トリブロック共重合体を得た。該トリブロック共重合体のシクロヘキサン溶液を調製し、十分に窒素置換を行った耐圧容器に仕込んだ後、Ni/Al系のZiegler系水素添加触媒を用いて水素雰
20 囲気下において80℃で5時間水素添加反応を行い、ポリ(p-メチルスチレン/スチレン)-水素添加ポリ(イソブレン/ブタジエン)-ポリ(p-メチルスチレン/スチレン)型トリブロック共重合体[Mn=200,000;各重合体ブロックの割合=15/70/15(質量比);
25 ポリ(イソブレン/ブタジエン)ブロックの水素添加率=99モル%]
[付加重合系ブロック共重合体(I₀-6a)]を製造した。

《製造例 7》〔付加重合系ブロック共重合体 (I₀-7a) の製造〕

5 攪拌装置付き耐圧容器中にシクロヘキサンを 2700 g、p-メチル
スチレン/スチレン=60/40 の割合で混合した混合モノマーを 43
g および sec-ブチルリチウムの 1.3 mol シクロヘキサン溶液を
2.52 ml 加え、50℃で 120 分間重合した後、イソブレンモノマ
ーを 390 g 加え 120 分間重合した。更に p-メチルスチレン/スチ
レン=60/40 の割合で混合した混合モノマーを 43 g 加え、120
分間重合した後、メタノールを添加し重合を停止し、ポリ (p-メチル
10 スチレン/スチレン) -ポリイソブレン-ポリ (p-メチルスチレン/
スチレン) 型トリブロック共重合体を得た。該トリブロック共重合体の
シクロヘキサン溶液を調製し、十分に窒素置換を行った耐圧容器に仕込
んだ後、Ni/Al 系の Ziegler 系水素添加触媒を用いて水素雰
囲気下において 80℃で 5 時間水素添加反応を行い、ポリ (p-メチル
スチレン/スチレン) -水素添加ポリイソブレン-ポリ (p-メチルス
15 チレン/スチレン) 型トリブロック共重合体 [M_n=200,000 ;
各重合体ブロックの割合=9/82/9 (質量比) ; ポリイソブレンブ
ロックの水素添加率=99 モル%] 〔付加重合系ブロック共重合体 (I₀-
7a) 〕を製造した。

《製造例 8》〔付加重合系ブロック共重合体 (I₀-8b) の製造〕

20 攪拌装置付き耐圧容器中にシクロヘキサンを 2700 g、テトラヒド
ロフランを 6.4 g、ブタジエンモノマーを 308 g および 2 官能開始
剤としてジリチオポリブタジエン 29 g を加え、50℃で 120 分間重
合した後、スチレンモノマー 144 g を添加し、50℃で 60 分間重合
した。次に、エチレンオキサイドを 6 g 加えて付加させた後、メタノ
ールを添加し重合を停止して、両末端に水酸基を有するポリスチレン-ポ
25 リブタジエン-ポリスチレン型トリブロック共重合体を得た。該トリブ

5 ロック共重合体のシクロヘキサン溶液を調製し、十分に窒素置換を行った耐圧容器に仕込んだ後、Ni／Al系のZiegler系水素添加触媒を用いて水素雰囲気下において80℃で5時間水素添加反応を行い、両末端に水酸基を有するポリスチレンー水素添加ポリブタジエンーポリ
10 スチレン型トリブロック共重合体 [Mn=60,000；水酸基含有量=1.6個／1分子；各重合体ブロックの割合=15／70／15（質量比）；ポリブタジエンブロックの水素添加率=99モル%] [付加重合系ブロック共重合体（I₀-8b）] を製造した。

《製造例9》 [付加重合系ブロック共重合体（I₀-9b）の製造]

10 攪拌装置付き耐圧容器中にシクロヘキサンを2700g、テトラヒドロフランを6.4g、ブタジエンモノマーを331gおよび2官能開始剤としてジリチオポリブタジエン5.8gを加え、50℃で120分間重合した後、スチレンモノマー144gを添加し、50℃で60分間重合した。次に、エチレンオキサイドを1.2g加えて付加させた後、メ
15 タノールを添加し重合を停止して、両末端に水酸基を有するポリスチレンーポリブタジエンーポリスチレン型トリブロック共重合体を得た。該トリブロック共重合体のシクロヘキサン溶液を調製し、十分に窒素置換を行った耐圧容器に仕込んだ後、Ni／Al系のZiegler系水素添加触媒を用いて水素雰囲気下において80℃で5時間水素添加反応を行
20 い、両末端に水酸基を有するポリスチレンー水素添加ポリブタジエンーポリスチレン型トリブロック共重合体 [Mn=200,000；水酸基含有量=1.7個／1分子；各重合体ブロックの割合=15／70／15（質量比）；ポリブタジエンブロックの水素添加率=99モル%] [付加重合系ブロック共重合体（I₀-9b）] を製造した。

25 《製造例10》 [付加重合系ブロック共重合体（I₀-10b）の製造]

（1） 攪拌装置付き耐圧容器中にシクロヘキサンを2700g、テト

ラヒドロフランを6.4 g、ブタジエンモノマーを308 gおよび2官能開始剤としてジリチオポリブタジエン29 gを加え、50℃で120分間重合した後、スチレンモノマー144 gを添加し、50℃で60分間重合した。次に、エチレンオキシドを6 g加えて付加させた後、メタノールを添加し重合を停止して、両末端に水酸基を有するポリスチレンーポリブタジエンーポリスチレン型トリブロック共重合体を得た。該トリブロック共重合体のシクロヘキサン溶液を調製し、十分に窒素置換を行った耐圧容器に仕込んだ後、Ni／Al系のZiegler系水素添加触媒を用いて水素雰囲気下において80℃で5時間水素添加反応を行い、両末端に水酸基を有するポリスチレンー水素添加ポリブタジエンーポリスチレン型トリブロック共重合体（ポリブタジエンブロックの水素添加率＝94モル％）を製造した。

(2) 攪拌装置付き耐圧容器中にシクロヘキサンを1000 g、上記の(1)で得られた両末端に水酸基を有するポリスチレンー水素添加ポリブタジエンーポリスチレン型トリブロック共重合体100 g、t-ブチルリチウムの1.7 molペンタン溶液を5.88 mlおよびN, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミンを1.6 g加えて、50℃で120分攪拌した後、エチレンオキシドを3 g加えて付加させ、次いでメタノールを添加し重合を停止して、水酸基を有するポリスチレンー水素添加ポリブタジエンーポリスチレン型トリブロック共重合体〔M_n＝60,000；水酸基含有量＝5個／1分子；各重合体ブロックの割合＝15／70／15（質量比）；ポリブタジエンブロックの水素添加率＝94モル％〕〔付加重合系ブロック共重合体(I₀-10b)〕を製造した。

《製造例11》〔付加重合系ブロック共重合体(I₀-11b)の製造〕

(1) 攪拌装置付き耐圧容器中にシクロヘキサンを5060 g、スチ

レンモノマーを182 gおよび3-(*t*-ブチルジメチルシロキシ)-
2, 2-ジメチル-1-プロピルリチウムのシクロヘキサン溶液(18
質量%) (FMC Corp. 製) 34.2 gを加え、40℃で60分間
重合した後、イソプレン/ブタジエン=60/40の割合で混合した混
5 合モノマーを850 g加えて60分間重合し、更にスチレンモノマーを
182 g加えて60分間重合した後、エチレンオキサイド10 gを加え、
最後にメタノールを添加し反応を停止して、一方の末端に水酸基を有し、
他方の末端に保護された水酸基を有するポリスチレン-ポリ(イソブレ
ン/ブタジエン)-ポリスチレン型トリブロック共重合体を得た。該ト
10 リブロック共重合体のシクロヘキサン溶液を調製し、十分に窒素置換を
行った耐圧容器に仕込んだ後、Ni/Al系のZiegler系水素添
加触媒を用いて水素雰囲気下において80℃で5時間水素添加反応を行
い、水素添加トリブロック共重合体を製造した。

(2) 上記(1)で得られた水素添加トリブロック共重合体の保護基
15 の離脱反応を、テトラヒドロフラン中、塩酸を用いて60℃で7時間行
い、両末端に水酸基を有するポリスチレン-水素添加ポリ(イソブレン
/ブタジエン)-ポリスチレン型トリブロック共重合体[Mn=100,
000; 水酸基含有量=1.8個/1分子; 各重合体ブロックの割合=
15/70/15(質量比); ポリ(イソブレン/ブタジエン)ブロッ
20 クの水素添加率=99モル%] [付加重合系ブロック共重合体(10-
11b)]を製造した。

《製造例12》 [付加重合系ブロック共重合体(12)の製造]

攪拌装置付き耐圧容器中にシクロヘキサンを2700 g、スチレンモノ
マーを71 g及び*sec*-ブチルリチウムの1.3molシクロヘキ
25 サン溶液を2ml加え、50℃で60分間重合した後、テトラヒドロフ
ランを6.27 g、ブタジエンモノマーを265 g加え120分間重合

した。更にスチレンモノマーを71 g加え60分間重合した後、メタノールを添加し重合を停止し、ポリスチレンーポリブタジエンーポリスチレン型トリブロック共重合体を得た。該トリブロック共重合体のシクロヘキサン溶液を調製し、十分に窒素置換を行った耐圧容器に仕込んだ後、
5 Ni／Al系のZiegler系水素添加触媒を用いて水素雰囲気下において80℃で5時間水素添加反応を行い、ポリスチレンー水素添加ポリブタジエンーポリスチレン型トリブロック共重合体 [Mn=260, 000 ; 各重合体ブロックの割合=17.5/65/17.5(質量比) ; ポリブタジエンブロックの水素添加率=99モル%] [付加重合系ブロック共重合体(12)] を製造した。
10

《製造例13》 [付加重合系ブロック共重合体(13)の製造]

攪拌装置付き耐圧容器中にシクロヘキサンを2700 g、スチレンモノマーを71 g及びsec-ブチルリチウムの1.3molシクロヘキサン溶液を8.2ml加え、50℃で60分間重合した後、テトラヒドロフランを6.27 g、ブタジエンモノマーを333 g加え120分間重合した。更にスチレンモノマーを71 g加え60分間重合した後、メタノールを添加し重合を停止し、ポリスチレンーポリブタジエンーポリスチレン型トリブロック共重合体を得た。該トリブロック共重合体のシクロヘキサン溶液を調製し、十分に窒素置換を行った耐圧容器に仕込んだ後、Ni／Al系のZiegler系水素添加触媒を用いて水素雰囲気下において80℃で5時間水素添加反応を行い、ポリスチレンー水素添加ポリブタジエンーポリスチレン型トリブロック共重合体 [Mn=60, 000 ; 各重合体ブロックの割合=15/70/15(質量比) ; ポリブタジエンブロックの水素添加率=99モル%] [付加重合系ブロック共重合体(13)] を製造した。
15
20
25

《製造例14》 [ポリ(p-メチルスチレン)の製造]

5 攪拌装置付き耐圧容器中にシクロヘキサンを2700g、p-メチル
スチレンモノマーを300gおよびsec-ブチルリチウムの1.3molシクロヘキサン溶液を2.9ml加え、50℃で120分間重合し
た後、メタノールを添加し重合を停止し、ポリ(p-メチルスチレン)
($M_n = 60,000$)を得た。

《製造例15》[ポリスチレンの製造]

10 攪拌装置付き耐圧容器中にシクロヘキサンを2700g、スチレンモノ
マーを300gおよびsec-ブチルリチウムの1.3molシクロ
ヘキサン溶液を2.9ml加え、50℃で120分間重合した後、メ
タノールを添加し重合を停止し、ポリスチレン($M_n = 60,000$)を
得た。

《製造例16》[水素添加ポリブタジエンの製造]

15 攪拌装置付き耐圧容器中にシクロヘキサンを2700g、テトラヒド
ロフランを6.05g、ブタジエンモノマーを300gおよびsec-
ブチルリチウムの1.3molシクロヘキサン溶液を4.35ml加え、
50℃で120分間重合した後、メタノールを添加し重合を停止し、ポ
リブタジエンを得た。このポリブタジエンのシクロヘキサン溶液を調製
し、十分に窒素置換を行った耐圧容器に仕込んだ後、Ni/Al系のZ
iegler系水素添加触媒を用いて水素雰囲気下において80℃で
20 時間水素添加反応を行い、水素添加ポリブタジエン($M_n = 10,000$)
を得た。

《実施例1～7》

25 (1) 製造例1または2で製造した付加重合系ブロック共重合体(I
-1a)または(I-2a)、ポリオレフィン(II-1)または(II
-2)、ゴム用軟化剤(III)および架橋剤(IVa-1)または(IVa
-2)、架橋促進剤(ジベンゾチアジルスルフィド)または架橋助剤

(トリアリルイソシアヌレート)を、下記の表1に示す割合で予備混合した後、ラボプラストミル〔東洋精機(株)製〕に供給して温度200℃で熔融混練して熱可塑性エラストマー組成物をそれぞれ製造した。実施例4で得られた架橋後の組成物を試料として用いて、そのゲル分率を上記した方法で測定したところ、下記の表6に示すとおりであった。

5

(2) 上記(1)で得られた熱可塑性エラストマー組成物を用いて、プレス成形機〔(株)神藤金属工業所製の単動型圧縮成形機「NSF-37」〕を使用して、金型温度210℃の条件下で成形して150mm×150mm×1mmの成形品(プレスシート)を製造し、得られた成形品の各物性を上記した方法で測定したところ、下記の表1に示すとおりであった。

10

《実施例8～14》

(1) 製造例1、3または4で製造した付加重合系ブロック共重合体(I₀-1a)、(I₀-3a)または(I₀-4a)、ポリオレフィン(II-1)または(II-2)、ゴム用軟化剤(III)、架橋剤(IVa-1)、(IVa-2)または(IVa-3)、架橋促進剤(ジベンゾチアジルスルフィド)または架橋助剤(トリアリルイソシアヌレート)を、下記の表2に示す割合で予備混合した後、実施例1～7の(1)と同じ操作を行って、熱可塑性エラストマー組成物をそれぞれ製造した。

15

(2) 上記(1)で得られた熱可塑性エラストマー組成物を用いて、実施例1～7の(2)と同じ成形操作を行って、150mm×150mm×1mmの成形品(プレスシート)を製造し、得られた成形品の各物性を上記した方法で測定したところ、下記の表2に示すとおりであった。

20

《比較例1～6》

(1) 製造例1、2または12で製造した付加重合系ブロック共重合体(I₀-1a)、(I₀-2a)または付加重合系ブロック共重合体(12)、

25

ポリオレフィン(II-1)または(II-2)およびゴム用軟化剤(III)を、
下記の表3に示す割合で予備混合した後、実施例1~7の(1)と同じ
操作を行って、熱可塑性エラストマー組成物をそれぞれ製造した。

5 (2) 上記(1)で得られた熱可塑性エラストマー組成物を用いて、
実施例1~7の(2)と同じ成形操作を行って、150mm×150mm
×1mmの成形品(プレスシート)を製造し、得られた成形品の各物性を
上記した方法で測定したところ、下記の表3に示すとおりであった。

《比較例7~10》

10 (1) 製造例12で製造した付加重合系ブロック共重合体(12)、
ポリオレフィン(II-1)または(II-2)、ゴム用軟化剤(III)、
架橋剤(IVa-1)または(IVa-2)、架橋促進剤(ジベンゾチアジルス
ルフィド)または架橋助剤(トリアリルイソシアヌレート)を、下記
の表4に示す割合で予備混合した後、実施例1~7の(1)と同じ操作を
行って、熱可塑性エラストマー組成物をそれぞれ製造した。比較例8で
得られた架橋後の組成物を試料として用いて、そのゲル分率を上記した
15 方法で測定したところ、下記の表6に示すとおりであった。

(2) 上記(1)で得られた熱可塑性エラストマー組成物を用いて、
実施例1~7の(2)と同じ成形操作を行って、150mm×150mm
×1mmの成形品(プレスシート)を製造し、得られた成形品の各物性
を上記した方法で測定したところ、下記の表4に示すとおりであった。

20 《実施例15~21》

(1) 製造例5、6または7で製造した付加重合系ブロック共重合体
(I₀-5a)、(I₀-6a)または(I₀-7a)、ポリオレフィン(II-
1)、(II-2)、(II-3)、(II-4)または(II-5)、ゴム用
軟化剤(III)、架橋剤(IVa-3)および架橋助剤(トリアリルイソシ
25 アヌレート)を、下記の表5に示す割合で予備混合した後、実施例1~

7の(1)と同じ操作を行って、熱可塑性エラストマー組成物をそれぞれ製造した。

(2) 上記(1)で得られた熱可塑性エラストマー組成物を用いて、実施例1～7の(2)と同じ成形操作を行って、150mm×150mm×1mmの成形品(プレスシート)を製造し、得られた成形品の各物性を上記した方法で測定したところ、下記の表5に示すとおりであった。

《参考例1および比較参考例1～2》

製造例3で製造した付加重合系ブロック共重合体(I₀-3a)、製造例15で製造したポリスチレンまたは製造例16で製造した水素添加ポリブタジエン、架橋剤(IVa-1)および架橋促進剤(ジベンゾチアジルスルフィド)を、下記の表6に示す割合で予備混合した後、実施例1～7と同じ操作を行って試料を製造した。この試料について、上記した方法でゲル分率を測定したところ、下記の表6に示すとおりであった。

《参考例2～3および比較参考例3～4》

製造例14で製造したポリ(p-メチルスチレン)、製造例3で製造した付加重合系ブロック共重合体(I₀-3a)、製造例15で製造したポリスチレンまたは製造例16で製造した水素添加ポリブタジエン、架橋剤(IVa-2)および架橋助剤(トリアリルイソシアヌレート)を、下記の表7に示す割合で予備混合した後、実施例1～7と同じ操作を行って試料を製造した。この試料について、上記した方法でゲル分率を測定したところ、下記の表7に示すとおりであった。

[表 1]

	実 施 例						
	1	2	3	4	5	6	7
【配 合 (質量部)】							
付加重合系ブロック共重合体(I ₀ -1a)	100	100	100	100	100		
付加重合系ブロック共重合体(I ₀ -2a)						100	100
付加重合系ブロック共重合体(I ₀ -3a)							
付加重合系ブロック共重合体(I ₀ -4a)							
付加重合系ブロック共重合体(12)							
ポリオレフィン(II-1)	15	15	30			15	15
ポリオレフィン(II-2)				30	30		
ゴム用軟化剤(III)	200	200	100	100	100	200	200
架橋剤(IVa-1)	2		2	2		2	
架橋剤(IVa-2)		4.5			4.5		4.5
架橋剤(IVa-3)							
ジベンゾチアジルスルフィド	1.6		1.6	1.6		1.6	
トリアリルイソシアヌレート		9			9		9
【物 性】							
引張り破断強さ(MPa)	2.8	0.6	5.7	6.0	1.6	2.7	1.2
引張り破断伸び(%)	690	350	680	720	340	730	320
ゴム硬度(JIS A)	20	18	56	54	54	19	18
120℃圧縮永久歪み(%)	16	14	24	25	37	17	18

[表 2]

	実 施 例						
	8	9	10	11	12	13	14
【配 合 (質量部)】							
付加重合系ブロック共重合体(1 ₀ -1a)	100	100				100	100
付加重合系ブロック共重合体(1 ₀ -2a)							
付加重合系ブロック共重合体(1 ₀ -3a)					100		
付加重合系ブロック共重合体(1 ₀ -4a)			100	100			
付加重合系ブロック共重合体(12)							
ポリオレフィン(II-1)						15	
ポリオレフィン(II-2)	30	30	30	30	20		30
ゴム用軟化剤(III)	100	100	100	100		200	100
架橋剤(IVa-1)	2		2		2		
架橋剤(IVa-2)		4.5		4.5			
架橋剤(IVa-3)						6	6
ジベンゾチアジルジスルフィド	1.6		1.6		1.6		
トリアリルイソシアヌレート		9		9	9	12	12
【物 性】							
引張り破断強さ(MPa)	5.3	4.0	6.8	2.5	12.0	5.4	1.3
引張り破断伸び(%)	600	320	650	300	740	280	330
ゴム硬度(JIS A)	58	57	59	60	86	59	24
120℃圧縮永久歪み(%)	25	40	26	32	35	26	16

[表 3]

	比 較 例					
	1	2	3	4	5	6
【配 合（質量部）】						
付加重合系ブロック共重合体(I ₀ -1a)	100	100				
付加重合系ブロック共重合体(I ₀ -2a)			100	100		
付加重合系ブロック共重合体(I ₀ -3a)						
付加重合系ブロック共重合体(I ₀ -4a)						
付加重合系ブロック共重合体(12)					100	100
ポリオレフィン(II-1)	15	30	15		15	
ポリオレフィン(II-2)				30		30
ゴム用軟化剤(III)	200	100	200	100	200	100
架橋剤(IVa-1)						
架橋剤(IVa-2)						
架橋剤(IVa-3)						
ジベンゾチアジルスルフィド						
トリアリルイソシアヌレート						
【物 性】						
引張り破断強さ(MPa)	3.3	6.8	3.2	9.3	3.5	11.5
引張り破断伸び(%)	960	980	980	900	980	830
ゴム硬度(JIS A)	11	44	12	47	13	54
120℃圧縮永久歪み(%)	80	83	64	62	64	64

[表 4]

	比 較 例			
	7	8	9	10
【配 合 (質量部)】				
付加重合系ブロック共重合体(Ⅰ _o -1a)				
付加重合系ブロック共重合体(Ⅰ _o -2a)				
付加重合系ブロック共重合体(Ⅰ _o -3a)				
付加重合系ブロック共重合体(Ⅰ _o -4a)				
付加重合系ブロック共重合体 (12)	100	100	100	100
ポリオレフィン (Ⅱ-1)	15		15	30
ポリオレフィン (Ⅱ-2)		30		
ゴム用軟化剤 (Ⅲ)	200	100	200	100
架橋剤 (Ⅳa-1)	2	2		
架橋剤 (Ⅳa-2)			4.5	4.5
架橋剤 (Ⅳa-3)				
ジベンゾチアジルジスルフィド	1.6	1.6		
トリアリルイソシアヌレート			9	9
【物 性】				
引張り破断強さ (MPa)	3.4	13.4	1.5	4.3
引張り破断伸び (%)	950	850	540	350
ゴム硬度 (JIS A)	14	54	17	55
120℃圧縮永久歪み (%)	58	55	43	44

[表 5]

	実 施 例						
	15	16	17	18	19	20	21
【配 合 (質量部)】							
付加重合系ブロック共重合体(I ₀ -5a)	100	100	100	100	100		
付加重合系ブロック共重合体(I ₀ -6a)						100	
付加重合系ブロック共重合体(I ₀ -7a)							100
ポリオレフィン (II-2)						30	30
ポリオレフィン (II-3)	30						
ポリオレフィン (II-4)		30					
ポリオレフィン (II-5)			30	50	15		
ゴム用軟化剤 (III)	100	100	100	100	200	100	100
架橋剤 (IVa-3)	6	6	6	6	6	6	6
トリアリルイソシアヌレート	12	12	12	12	12	12	12
【物 性】							
引張り破断強さ (MPa)	6.0	6.5	6.3	9.3	1.7	5.9	5.4
引張り破断伸び (%)	260	350	330	400	350	300	260
ゴム硬度 (JIS A)	62	60	60	76	26	60	57
120℃圧縮永久歪み (%)	27	23	24	40	18	28	24

[表 6]

	参考例 1	比 較 参考例 1	比 較 参考例 2	実施例 4	比較例 8
【配 合 (質量部)】					
付加重合系ブロック共重合体(I ₀ -1a)				100	
付加重合系ブロック共重合体(I ₀ -3a)	100				
付加重合系ブロック共重合体 (12)					100
ポリ (p-メチルスチレン)					
ポリスチレン		100			
水素添加ポリブタジエン			100		
ポリオレフィン (II-2)				30	30
ゴム用軟化剤 (III)				100	100
架橋剤 (IVa-1)	2	2	2	2	2
架橋剤 (IVa-2)					
ジベンゾチアジルジスルフィド	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
トリアリルイソシアヌレート					
架橋処理後のゲル分率 (質量%)	85	0	10	90	8

[表 7]

	参考例 2	参考例 3	比 較 参考例3	比 較 参考例4
【配 合 (質量部)】				
付加重合系ブロック共重合体(I ₀ -1a)				
付加重合系ブロック共重合体(I ₀ -3a)		100		
付加重合系ブロック共重合体 (12)				
ポリ (p-メチルスチレン)	100			
ポリスチレン			100	
水素添加ポリブタジエン				100
ポリオレフィン (II-2)				
ゴム用軟化剤 (III)				
架橋剤 (IVa-1)				
架橋剤 (IVa-2)	4.5	4.5	4.5	4.5
ジベンゾチアジルスルフィド				
トリアリルイソシアヌレート	9	9	9	9
架橋処理後のゲル分率 (質量%)	98	96	0	97

上記の表1～5結果にみるように、実施例1～21で得られた熱可塑性エラストマー組成物は、重合体ブロック(A)のうちの少なくとも1個が、C₁₋₈アルキルスチレン由来構造単位を有する芳香族ビニル化合物単位からなる)であり、該アルキルスチレン由来構造単位の含有量がブロック共重合体を構成する重合体ブロック(A)の合計質量に対して1質量%以上であるブロック共重合体の水素添加物である付加重合系ブロック共重合体(I₀-1a)～(I₀-7a)のいずれかを用い、これにポリオレフィン(II)、ゴム用軟化剤(III)および架橋剤(IV)〔架橋剤(IVa-1)～(IVa-3)〕を本発明で規定する割合で含有してなる混合物を溶融条件下に動的に架橋処理したことにより得られたものであるために、120℃での圧縮永久歪みが小さく、高温での歪み回復性に優れている。

一方、比較例1～6で得られた架橋されていない熱可塑性エラストマー

一組成物、および比較例 7～10 で得られた付加重合系ブロック共重合体における重合体ブロック (A) (芳香族ビニル化合物単位よりなるハードセグメント) が架橋されていない熱可塑性エラストマー組成物は、実施例 1～21 で得られた熱可塑性エラストマー組成物に比べて、いずれも 120℃での圧縮永久歪みが大きく、高温での歪み回復性に劣っている。

そして、上記の表 6 および表 7 の結果を整理すると以下のとおりである。

(i) まず、 C_{1-8} アルキルスチレン由来構造単位 (a) (メチルスチレン由来構造単位) を有していない、ポリスチレンを用いた比較参考例 1 と比較参考例 3、水素添加ポリブタジエンを用いた比較参考例 2、およびポリスチレンブロックと水素添加ポリブタジエンとからなる付加重合系ブロック共重合体 (12) を用いた比較例 8 では、架橋剤 (IVa-1) (ビスマレイミド系化合物) を添加して熔融条件下で動的処理 (熔融混練) を行ったときに、ゲル分率がゼロであるかまたは極めて低く、架橋されていないか殆ど架橋されていない。

(ii) ポリ (p-メチルスチレン) に架橋剤 (IVa-2) (有機過酸化物) を添加して熔融混練した参考例 2 および水素添加ポリブタジエンに架橋剤 (IVa-2) (有機過酸化物) を添加して熔融混練した比較参考例 4 では、いずれも高いゲル分率となっており、 C_{1-8} アルキルスチレン由来構造単位 (メチルスチレン由来構造単位) を有するポリ p-メチルスチレンおよび水素添加ポリブタジエンはいずれも有機過酸化物で架橋された。

(iii) 一方、 C_{1-8} アルキルスチレン由来構造単位 (メチルスチレン由来構造単位) を有する付加重合系ブロック共重合体 (I₀-3a) を用いた参考例 1 および付加重合系ブロック共重合体 (I₀-1a) を用いた

実施例 4 では、架橋剤 (IV a - 1) (ビスマレイミド系化合物) を添加して溶融条件下で動的な処理を行うことによって、生成物のゲル分率がいずれも極めて高くなっている。

5 (iv) C₁₋₈アルキルスチレン由来構造単位(メチルスチレン由来構造単位)を有する付加重合系ブロック共重合体(I₀-3 a)を用いた参考例 3 では、架橋剤(IV a - 2) (有機過酸化物) を添加して溶融条件下で動的な処理を行うことによって生成物のゲル分率が極めて高くなっている。

したがって、上記 (i) ~ (iv) の結果から、付加重合系ブロック共
10 重合体における重合体ブロック(A) 中に C₁₋₈アルキルスチレン由来構造単位を有する付加重合系ブロック共重合体(I₀) では、架橋剤 (IV a - 1) (ビスマレイミド系化合物) または架橋剤 (IV a - 2) (有機過酸化物) を用いて、溶融条件下に動的に架橋処理することによって、重合体ブロック (A) 部分(C₁₋₈アルキルスチレン由来構造単位部分) で
15 少なくとも架橋がなされること、またアルキルスチレン由来構造単位を有する重合体ブロック (A) と重合体ブロック (B) とのブロック共重合体では、架橋剤として有機過酸化物を用いて溶融条件下で動的に架橋処理すると、重合体ブロック (A) および重合体ブロック (B) の両方で架橋されることが確認された。

20 《実施例 22 ~ 28》

(1) 製造例 8 ~ 11 で製造した付加重合系ブロック共重合体(I₀-8 b)、(I₀-9 b)、(I₀-10 b) または (I₀-11 b)、ポリオレフィン (II-1) または (II-2)、ゴム用軟化剤 (III) および架橋剤(IV b - 4) または (IV b - 5) を、下記の表 8 に示す割合で予
25 備混合した後、ラボプラスミル [東洋精機 (株) 製] に供給して温度 180℃で溶融混練して熱可塑性エラストマー組成物をそれぞれ製造し

た。実施例 22 で得られた架橋後の組成物を試料として用いて、そのゲル分率を上記した方法で測定したところ、下記の表 10 に示すとおりであった。

5 (2) 上記(1)で得られた熱可塑性エラストマー組成物を用い、プレス成形機[(株)神藤金属工業所製の単動型圧縮成形機「NSF-37」]を使用して、金型温度 210℃の条件下で成形して 150 mm×150 mm×1 mm の成形品(プレスシート)を製造し、得られた成形品の各物性を上記した方法で測定したところ、下記の表 8 に示すとおりであった。

10 《比較例 11~17》

(1) 製造例 8~11 で製造した付加重合系ブロック共重合体(I₀-8b)、(I₀-9b)、(I₀-10b)または(I₀-11b)、ポリオレフィン(II-1)または(II-2)およびゴム用軟化剤(III)を、下記の表 9 に示す割合で混合すると共に、そこに架橋剤(IVa-2)(ジクミルペルオキシド)および架橋助剤(トリアリルイソシアヌレート)を
15 表 9 に示す量で混合し、実施例 22~28 の(1)と同じ操作を行って、熱可塑性エラストマー組成物をそれぞれ製造した。

(2) 上記(1)で得られた熱可塑性エラストマー組成物のペレットを用いて、実施例 22~28 の(2)と同じ成形操作を行って、150
20 mm×150 mm×1 mm の成形品(プレスシート)を製造し、得られた成形品の各物性を上記した方法で測定したところ、下記の表 9 に示すとおりであった。

《比較参考例 5》

製造例 13 で製造した C₁₋₈ アルキルスチレン由来構造単位(a)および官能基(b)を持たない付加重合系ブロック共重合体(13)、ポリ
25 オレフィン(II-1)、ゴム用軟化剤(III)および架橋剤(IVb-4)

(ポリイソシアネート)を下記の表10に示す割合で予備混合した後、実施例22～27の(1)と同じ操作を行って試料を製造した。この試料について、上記した方法でゲル分率を測定したところ、下記の表10に示すとおりであった。

5 《参考例4および比較参考例6》

製造例8で製造した付加重合系ブロック共重合体(I₀-8b)または製造例13で製造したC₁₋₈アルキルスチレン由来構造単位(a)および官能基(b)を持たない付加重合系ブロック共重合体(13)に、架橋剤(IVb-4)(ポリイソシアネート)を下記の表10に示す割合で予備混合した後、実施例22～27の(1)と同じ操作を行って試料を製造した。この試料について、上記した方法でゲル分率を測定したところ、下記の表10に示すとおりであった。

10 《比較参考例7》

製造例13で製造したC₁₋₈アルキルスチレン由来構造単位(a)および官能基(b)を持たない付加重合系ブロック共重合体(13)にゴム用軟化剤(III)を下記の表10に示す割合で予備混合した後、実施例22～28の(1)と同じ操作を行って試料を製造した。この試料について、上記した方法でゲル分率を測定したところ、下記の表10に示すとおりであった。

20 また、この比較参考例7で得られた熱可塑性エラストマー組成物を用いて実施例22～28の(2)と同じ操作を行って150mm×150mm×1mmの成形品(プレスシート)を製造し、このプレスシートから得た試験片を用いて動的粘弾性を上記した方法で測定したところ、下記の図1のグラフに示すとおりであった。

25 《参考例5》

製造例8で製造した付加重合系ブロック共重合体(I₀-8b)にゴム

用軟化剤 (III) および架橋剤 (IVb-4) (ポリイソシアネート) を下記の表 10 に示す割合で予備混合した後、実施例 22~28 の (1) と同じ操作を行って、ペレット状の試料を製造した。この試料について、上記した方法でゲル分率を測定したところ、下記の表 10 に示すとおりであった。

また、この参考例 5 で得られた熱可塑性エラストマー組成物を用いて実施例 22~28 の (2) と同じ操作を行って 150 mm × 150 mm × 1 mm の成形品 (プレスシート) を製造し、このプレスシートから得た試験片を用いて動的粘弾性を上記した方法で測定したところ、下記の図 1 のグラフに示すとおりであった。

[表 8]

	実 施 例						
	22	23	24	25	26	27	28
【配 合 (質量部)】							
付加重合系ブロック共重合体(I ₀ -8b)	100	100					
付加重合系ブロック共重合体(I ₀ -9b)			100	100			
付加重合系ブロック共重合体(I ₀ -10b)					100	100	
付加重合系ブロック共重合体(I ₀ -11b)							100
ポリオレフィン (II-1)	33	30	15		33	33	
ポリオレフィン (II-2)				30			30
ゴム用軟化剤 (III)	50		200	100	50	50	100
架橋剤(IVb-4)(ポリイソシアネート)	0.3	0.2	1.4	0.7	0.6		1.0
架橋剤(IVb-5)(ピロメッリト酸無水物)						0.2	
【物 性】							
引張り破断強さ (MPa)	7.3	8.5	1.7	6.3	8.2	8.0	4.8
引張り破断伸び (%)	720	700	650	780	550	580	450
ゴム硬度 (JIS A)	82	85	22	53	80	80	48
120℃圧縮永久歪み (%)	33	37	23	30	35	36	38

[表 9]

	比較例						
	11	12	13	14	15	16	17
【配合】							
付加重合系ブロック共重合体(I ₀ -8b)	100	100					
付加重合系ブロック共重合体(I ₀ -9b)			100	100	100	100	
付加重合系ブロック共重合体(I ₀ -10b)							100
ポリオレフィン(II-1)	33	33	15	15			33
ポリオレフィン(II-2)					30	30	
ゴム用軟化剤(III)	50	50	200	200	100	100	50
架橋剤(IVa-2)(有機過酸化物)		3		3		3	
架橋助剤(トリアリルイソシアヌレート)		6		6		6	
【物性】							
引張り破断強さ(MPa)	7.8	5.8	2.3	1.8	7.3	6.4	8.6
引張り破断伸び(%)	800	350	950	550	900	400	75
ゴム硬度(JIS A)	79	84	18	26	47	58	77
120℃圧縮永久歪み(%)	100	75	65	40	73	42	100

[表 10]

	実施例 22	比較 参考例5	参考例 4	比較 参考例6	参考例 5	比較 参考例7
【配合(質量部)】						
付加重合系ブロック共重合体(I ₀ -8b)	100		100		100	
付加重合系ブロック共重合体(13)		100		100		100
ポリオレフィン(II-1)	33	33				
ポリオレフィン(II-2)						
ゴム用軟化剤(III)	50	50			50	50
架橋剤(IVb-4)(ポリイソシアネート)	0.3	0.3	0.3	0.3	2	
架橋処理後のゲル分率(質量%)	84	0	85	0	83	0

上記の表 8 および表 9 の結果にみるように、実施例 22～28 で得られた熱可塑性エラストマー組成物は、重合体ブロック (A) に官能基を有する付加重合系ブロック共重合体 (I₀-8b)～(I₀-11b) のいずれかを用い、これにポリオレフィン (II-1) または (II-2)、
5 ゴム用軟化剤 (III) および官能基(b) と反応する架橋剤 (IVb-4) または (IVb-5) を本発明で規定する割合で含有してなる混合物を溶融条件下に動的に架橋処理したことに得られたものであるために、120℃での圧縮永久歪みが小さく、高温での歪み回復性に優れている。

一方、比較例 11、13、15 および 17 では、製造例 8～10 で得られた重合体ブロック (A) に官能基を有する付加重合系ブロック共重合体 (I₀-8b)、(I₀-9b) または (I₀-10b) を用い、これにポリオレフィン (II-1) または (II-2) とゴム用軟化剤 (III) を添加しているが、架橋剤を全く配合していないために、得られた熱可塑性エラストマー組成物は、いずれも 120℃での圧縮永久歪みが大きく、
15 高温での歪み回復性に劣っている。

また、比較例 12、14 および 16 では、製造例 8～10 で得られた重合体ブロック (A) に官能基を有する付加重合系ブロック共重合体 (I₀-8b)、(I₀-9b) または (I₀-10b) を用い、これにポリオレフィン (II-1) または (II-2) とゴム用軟化剤 (III) を添加し、
20 さらに架橋剤を添加しているが、用いた架橋剤が重合体ブロック (A) の官能基(水酸基)を架橋できない架橋剤 (IVa-2)(有機過酸化物)であるために、得られた熱可塑性エラストマー組成物は、いずれも実施例 22～28 に比べて、120℃での圧縮永久歪みが大きく高温での歪み回復性に劣っている。

そして、上記の表 10 にみるように、C₁₋₈アルキルスチレン由来構造単位 (a) および官能基 (b) を持たない付加重合系ブロック共重合

25

体(13)を用いた比較参考例5および比較参考例6は、架橋剤(IVb-4)(ポリイソシアネート)を添加して熔融条件下で動的に処理を行なったにも拘わらず、得られた組成物のゲル分率がゼロであり、全く架橋されていない。また、 C_{1-8} アルキルスチレン由来構造単位(a)および官能基(b)を持たない付加重合系ブロック共重合体(13)を用いた比較参考例7では、架橋剤を添加せずにゴム用軟化剤(III)のみを加えて熔融混練したために、得られた組成物のゲル分率がゼロであり、全く架橋されていない。

一方、実施例22、参考例4及び参考例5では、重合体ブロック(A)に水酸基を有する付加重合系ブロック共重合体(I₀-8b)に架橋剤(IVb-4)(ポリイソシアネート)を添加して熔融条件下で混練したことにより、ゲル分率がいずれも高くなっている。

したがって、これらの結果から、重合体ブロック(A)に官能基を有する付加重合系ブロック共重合体(I₀)に、該官能基と反応する架橋剤を加えて熔融条件下で動的に加熱処理すると、ハードセグメントをなす重合体ブロック(A)部分で架橋されることがわかる。

また、図1のグラフにみるように、比較参考例7で得られた熱可塑性エラストマー組成物は架橋されていないために、80℃以上で貯蔵弾性率が大きく低下したのに対して、参考例5で得られた熱可塑性エラストマー組成物は、付加重合系ブロック共重合体(I)のハードセグメントをなす重合体ブロック(A)部分での架橋がなされていることによって、80℃以上の高温でも貯蔵弾性率の大きな低下が見られず、高い弾性率を維持している。

産業上の利用可能性

本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、高温での歪み回復性に優れ、

かつ良好な成形加工性および柔軟で良好なゴムの特性を有しており、自動車部品、土木・建築用途、家電部品、スポーツ用品、雑貨品、文房具をはじめとする種々の成形品やその他の広範な用途に極めて有効に使用することができる。

- 5 本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、芳香族ビニル化合物単位からなる重合体ブロック（A）を1個以上および共役ジエン化合物単位からなる重合体ブロック（B）を1個以上有するブロック共重合体であって、重合体ブロック（A）にC₁~₈アルキルスチレン由来構造単位（a）および官能基（b）の少なくとも1種を有するブロック共重合体および
- 10 /またはその水素添加物からなる付加重合系ブロック共重合体（I₀）に、ポリオレフィン（II）および場合によりゴム用軟化剤（III）を特定の割合で混合し、これに架橋剤（IV）を混合して熔融条件下で動的に架橋処理する本発明の方法によって、極めて簡単に且つ円滑に製造することができる。

請 求 の 範 囲

1. 芳香族ビニル化合物単位からなる重合体ブロック（A）を1個以上および共役ジエン化合物単位からなる重合体ブロック（B）を1個以上有するブロック共重合体であって、少なくとも重合体ブロック（A）部分で架橋されているブロック共重合体およびその水素添加物から選ばれる少なくとも1種の付加重合系ブロック共重合体（I）100質量部；ポリオレフィン（II）10～300質量部；およびゴム用軟化剤（III）0～300質量部；
- 10 の割合で含有することを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物。
2. 付加重合系ブロック共重合体（I）が、重合体ブロック（A）に、炭素数1～8のアルキル基の少なくとも1個がベンゼン環に結合したアルキルスチレン由来構造単位（a）および官能基（b）のうちの少なくとも1種を有し、前記アルキルスチレン由来構造単位（a）および官能基（b）の少なくとも1種によって少なくとも重合体ブロック（A）部分で架橋されている請求の範囲第1項記載の熱可塑性エラストマー組成物。
- 15
3. 付加重合系ブロック共重合体（I）が、重合体ブロック（A）に、炭素数1～8のアルキル基の少なくとも1個がベンゼン環に結合したアルキルスチレン由来構造単位（a）を重合体ブロック（A）の質量に対して1質量%以上の割合で有し、アルキルスチレン由来構造単位（a）によって少なくとも重合体ブロック（A）部分で架橋されている請求の範囲第1項記載の熱可塑性エラストマー組成物。
- 20
4. 付加重合系ブロック共重合体（I）が、重合体ブロック（A）に、官能基（b）を付加重合系ブロック共重合体（I）1分子当たり1.5個以上の数で有し、官能基（b）によって少なくとも重合体ブロック（A）
- 25

部分で架橋されている請求の範囲第1項記載の熱可塑性エラストマー組成物。

5. 付加重合系ブロック共重合体(I)の重合体ブロック(A)に有するアルキルスチレン由来構造単位(a)がアルキル基の炭素数が1～8のp-アルキルスチレン単位であり、官能基(b)が活性水素原子を有する官能基、窒素原子を有する官能基、カルボニル基を有する官能基、チオカルボニル基を有する官能基、エポキシ基およびチオエポキシ基から選ばれる少なくとも1種の官能基である請求の範囲第2項記載の熱可塑性エラストマー組成物。
- 10 6. アルキルスチレン由来構造単位(a)がp-メチルスチレンであり、官能基(b)が水酸基である請求の範囲第5項記載の熱可塑性エラストマー組成物。
7. 少なくともポリオレフィン(II)が連続相をなすモルフォロジーを有する請求の範囲第1項記載の熱可塑性エラストマー組成物。
- 15 8. 芳香族ビニル化合物単位からなる重合体ブロック(A)を1個以上および共役ジエン化合物単位からなる重合体ブロック(B)を1個以上有するブロック共重合体であって、重合体ブロック(A)に、炭素数1～8のアルキル基の少なくとも1個がベンゼン環に結合したアルキルスチレン由来構造単位(a)および官能基(b)のうちの少なくとも1種を有するブロック共重合体およびその水素添加物から選ばれる少なくとも1種の付加重合系ブロック共重合体(I₀)100質量部に対して；
- 20 ポリオレフィン(II)を10～300質量部；
ゴム用軟化剤(III)を0～300質量部；および、
架橋剤(IV)を0.01～20質量部；
- 25 の割合で混合してなる混合物を、溶融条件下に動的に架橋処理することを特徴とする請求の範囲第1項記載の熱可塑性エラストマー組成物の製

造方法。

9. 付加重合系ブロック共重合体 (I₀) が、重合体ブロック(A) に、炭素数 1～8 のアルキル基の少なくとも 1 個がベンゼン環に結合したアルキルスチレン由来構造単位 (a) を重合体ブロック (A) の質量に対して 1 質量%以上の割合で有する請求の範囲第 8 項記載の熱可塑性エラストマー組成物の製造方法。

10. 架橋剤 (IV) が、ビスマレイミド系化合物および有機過酸化物から選ばれる少なくとも 1 種の化合物である請求の範囲第 9 項記載の熱可塑性エラストマー組成物の製造方法。

10 11. 付加重合系ブロック共重合体 (I₀) が、重合体ブロック (A) に、官能基(b)を付加重合系ブロック共重合体(I) 1 分子当たり 1. 5 個以上の数で有する請求の範囲第 8 項に記載の熱可塑性エラストマー組成物の製造方法。

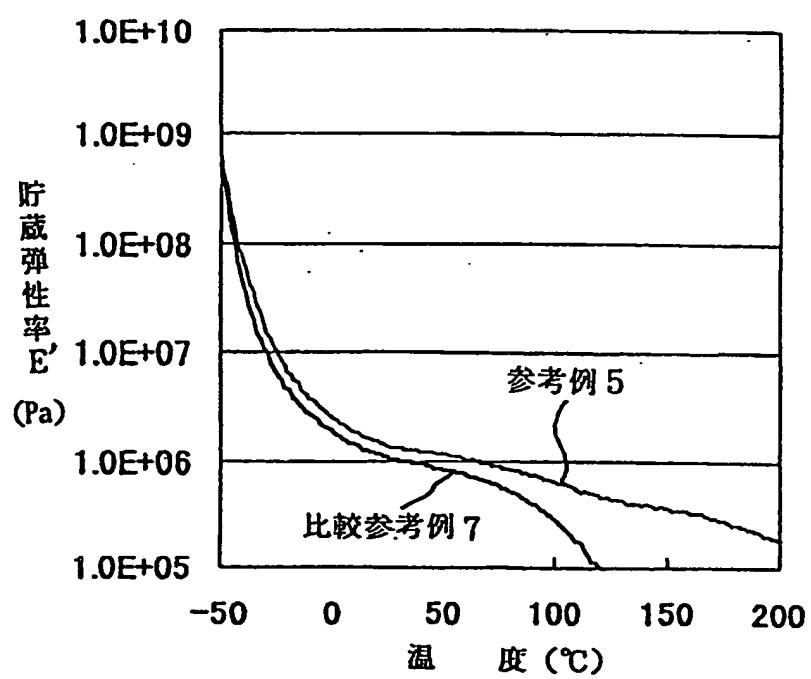
15 12. 付加重合系ブロック共重合体 (I₀) の重合体ブロック(A) に有するアルキルスチレン由来構造単位 (a) がアルキル基の炭素数が 1～8 の p-アルキルスチレン単位であり、官能基 (b) が活性水素原子を有する官能基、窒素原子を有する官能基、カルボニル基を有する官能基、チオカルボニル基を有する官能基、エポキシ基およびチオエポキシ基から選ばれる少なくとも 1 種の官能基である請求の範囲第 8 項記載の熱可塑性エラストマー組成物の製造方法。

20 13. 付加重合系ブロック共重合体 (I₀) の重合体ブロック(A) に有するアルキルスチレン由来構造単位 (b) が p-メチルスチレン単位であり、官能基 (b) が水酸基である請求の範囲第 8 項記載の熱可塑性エラストマー組成物の製造方法。

25 14. 請求の範囲第 1 項記載の熱可塑性エラストマー組成物からなる成形品。

15. 芳香族ビニル化合物単位からなる重合体ブロック（A）を1個以上および共役ジエン化合物単位からなる重合体ブロック（B）を1個以上有するブロック共重合体またはその水素添加物であって、少なくとも重合体ブロック（A）部分で架橋されていることを特徴とするブロック共重合体またはその水素添加物。
16. 重合体ブロック（A）に、炭素数1～8のアルキル基の少なくとも1個がベンゼン環に結合したアルキルスチレン由来構造単位（a）および官能基（b）のうちの少なくとも1種を有し、前記アルキルスチレン由来構造単位（a）および官能基（b）の少なくとも1種によって
- 10 少なくとも重合体ブロック（A）部分で架橋されている請求の範囲第15項記載のブロック共重合体またはその水素添加物。

第 1 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/04354

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C08L53/02, 23/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C08L53/02, 23/00-23/36

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2000-169666 A (Bridgestone Corp.), 20 June, 2000 (20.06.00), Claims (Family: none)	1, 14 2-13, 15, 16
X A	JP 2000-159943 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 13 June, 2000 (13.06.00), Claims (Family: none)	1, 14 2-13, 15, 16
X A	JP 11-293083 A (Kaneka Corp.), 26 October, 1999 (26.10.99), Claims (Family: none)	1, 14 2-13, 15, 16



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
04 July, 2002 (04.07.02)Date of mailing of the international search report
16 July, 2002 (16.07.02)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ C08L53/02, 23/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ C08L53/02, 23/00-23/36

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 2000-169666 A (株式会社ブリヂストン) 2000.06.20, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1, 14 2-13, 15, 16
X A	JP 2000-159943 A (三菱化学株式会社) 2000.06.13, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1, 14 2-13, 15, 16
X A	JP 11-293083 A (鐘淵化学工業株式会社) 1999.10.26, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1, 14 2-13, 15, 16

☐ C欄の統きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
04.07.02

国際調査報告の発送日
16.07.02

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
中島 庸子

電話番号 03-3581-1101 内線 3455



4J

8416